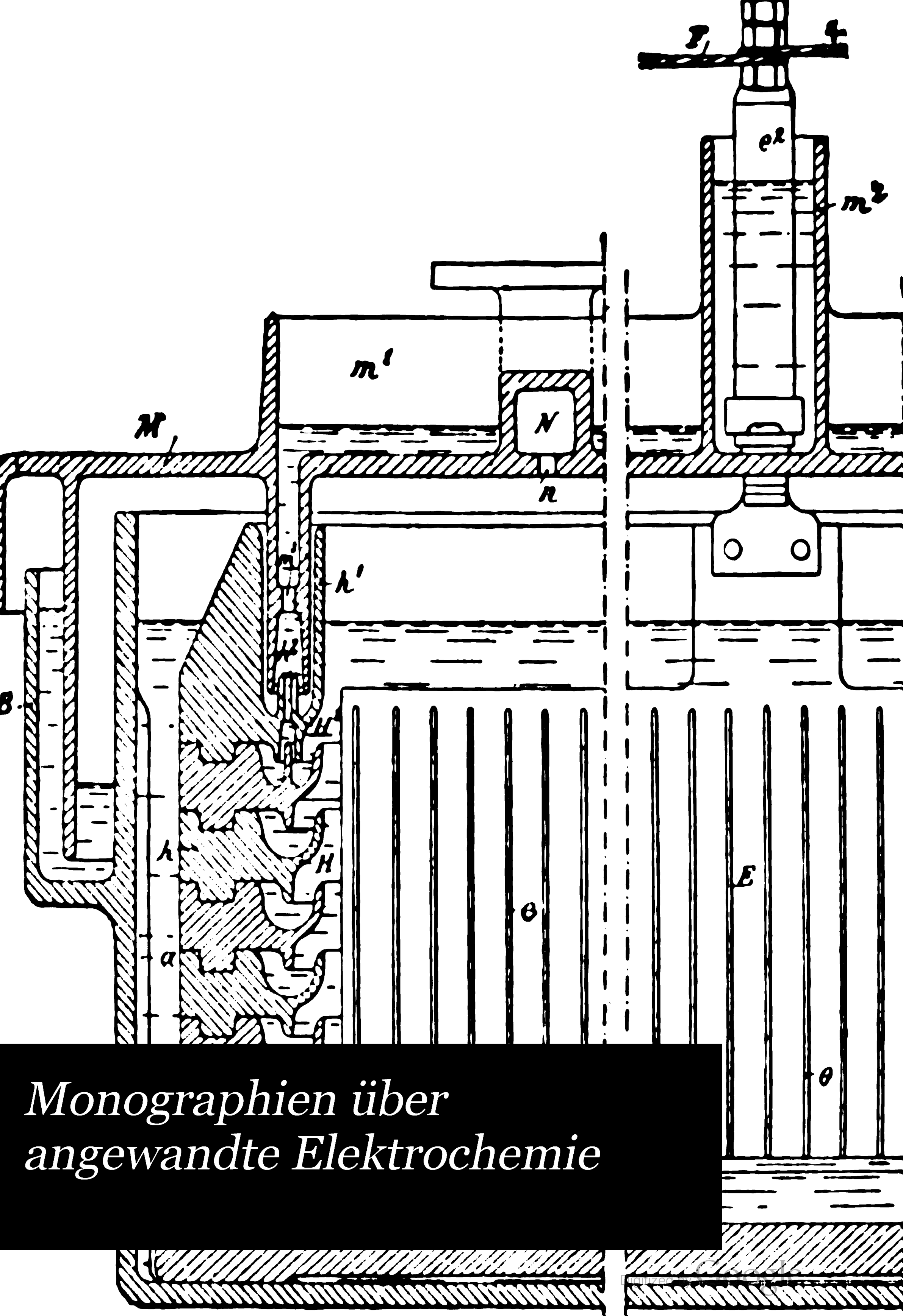
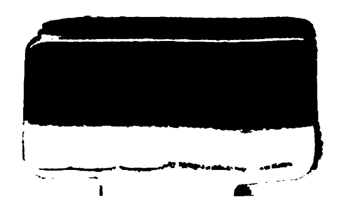

Monographien über
angewandte Elektrochemie



Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Dr. P. Askenasy, technischer Leiter der Akkumulatorenwerke, Liesing. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électro-chimique", Paris. — Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A.G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. G. Hausdorff, vereid. Chemiker, Essen. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — A. Nettel, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor der Akt.-Ges. zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Dr. Th. Zettel, Chefchemiker von Brown-Boveri & Co., Baden

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

I. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1902.

Die
Elektrolyse des Wassers

ihre Durchführung und Anwendung

von

Viktor Engelhardt,
Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

Mit 90 Figuren und 15 Tabellen im Text.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.

Vorwort.

Dem raschen Aufschwunge, welchen die Anwendungen elektrochemischer Verfahren in der Grossindustrie genommen haben, entsprechend, hat die Litteratur auf diesem Gebiete in dem letzten Jahrzehnte des verflossenen Jahrhunderts in achtunggebietender Weise zugenommen. Diese Litteratur ist aber trotz der Fülle der vorhandenen deutschen und fremdsprachigen Fachwerke und regelmässig erscheinenden Zeitschriften doch nahezu ausschliesslich eine von Fall zu Fall berichtende geblieben. Diejenigen Erscheinungen auf dem Büchermarkte, welche in zusammengefasster Form grössere Gebiete der angewandten Elektrochemie behandeln, sind zum grössten Teile und in erster Linie für den Studierenden bestimmt und daher allgemein gehalten. Spezialwerke über angewandte Elektrochemie, welche sich nach allen Richtungen eingehend mit ihrem Gegenstande befassen, sind, von verschwindenden Ausnahmen abgesehen, nicht vorhanden.

Dieser Mangel ist auch leicht erklärlich, wenn wir näher betrachten, in welcher Weise elektrochemische Verfahren zur Anwendung gelangen.

Wir können im grossen und ganzen, wenn wir von den elektrochemischen Stromquellen, welche eine Gruppe für sich bilden, zunächst absehen, die elektrochemischen Verfahren in zwei Hauptgruppen trennen.

Eine Reihe von Verfahren, welche wir als elektrochemische Installationsverfahren bezeichnen könnten, bezwecken, ohne Fabrikationszweige für sich allein zu bilden, in bereits bestehenden Industrien und Betrieben technische Vorteile einzuführen oder Ersparnisse in den Betriebskosten zu erreichen.

Was über solche Verfahren in der Litteratur erscheint, wird in den seltensten Fällen von dem anwendenden Industriellen veröffentlicht, sondern in der Regel von dem betreffenden Besitzer der Patente und Verfahren, welcher in den weitaus meisten Fällen mit dem Fabrikanten der für die Ausübung der Verfahren erforderlichen Maschinen und Apparate in einer Person zusammenfällt. Da es in dem Interesse des letzteren liegt, möglichst viele Anlagen einzurichten, so muss natürlich für die

entsprechende Litteratur gesorgt werden. Dieselbe bewegt sich aber in der Regel bei jeder Veröffentlichung nur um eine bestimmte Ausführungsform als solche, und erst wenn das Auftauchen anderer, auf dieselben Ziele hinsteuernden Verfahren den Wettbewerb auf dem Markte entfesselt, kommen in Veröffentlichungen, die dann meistens die Form von Streitschriften annehmen, die den Fachmann interessierenden Einzelheiten ans Tageslicht. Erst durch solche Veröffentlichungen werden Vergleiche zwischen einzelnen Verfahren desselben Gebietes möglich. Als Beispiele solcher elektrochemischer Installationsverfahren wären die elektrolytische Rübensaftreinigung, die sogenannte elektrische Bleiche, manche Anwendungen des Ozons und der elektrolytischen Wasserzersetzung, einzelne metallurgische Raffinationsprozesse u. s. w anzuführen.

Die zweite grosse Gruppe bilden die eigentlichen elektrochemischen Fabrikationsverfahren, wie die Chlor- und Alkaliindustrie, die Darstellung der Chlorate, der Carbide, die meisten metallurgischen Anwendungen der Elektrochemie u. dgl. Bei diesen Verfahren ist die Zurückhaltung in Bezug auf Veröffentlichungen eine noch viel grössere. Mit Ausnahme der Patentschriften gelangt nur sehr wenig in die Öffentlichkeit. Wie weit aber die in den Patentschriften beschriebenen Verfahren von der wirklichen Ausführung in den weitaus meisten Fällen verschieden sind, weiss wohl jeder in der Praxis thätige Elektrochemiker.

Mit der Sammlung von „Monographien über angewandte Elektrochemie“, deren erster Band hiermit der Öffentlichkeit übergeben wird, soll getrachtet werden, ausführliche und möglichst authentisches Material enthaltende Berichte über die einzelnen Gebiete der angewandten Elektrochemie zu bringen. Diese Monographien sollen keine allgemeinen Zusammenstellungen über den gegenwärtigen Stand der einzelnen Gebiete der angewandten Elektrochemie, sondern ausführliche Specialberichte sein, aus denen die gesamte historische Entwicklung ersichtlich sein wird und ein guter Überblick über die wichtigste Patentlitteratur gewonnen werden kann. Das Bestreben wird ferner auch darauf gerichtet sein, die Zurückhaltung der beteiligten Kreise nach Möglichkeit zu mildern und über kaufmännische Daten, wie Anlage- und Betriebskostenberechnungen, bestehende Anlagen, Marktverhältnisse u. dgl. so viel als möglich zu bringen.

Unsere Mitarbeiter, einerseits die in enger Berührung mit der Industrie stehenden Vertreter der Elektrochemie an den technischen Hochschulen, andererseits die mitten in der technischen Thätigkeit wirkenden praktischen Elektrochemiker lassen wohl die Hoffnung auf erfolgreiche Arbeit begründet erscheinen.

Doch nicht zu eng sollen die Grenzen sein, welche wir uns in den „Monographien über angewandte Elektrochemie“ stecken wollen.

Wie viele Arbeiten, welche aus rein theoretischem Interesse ausgeführt wurden, bergen eine reiche Quelle wertvollen Materials für die industrielle Anwendung. Wie wertvoll für den Praktiker wären andererseits ausführliche Berichte über die speziellen Arbeitsbedingungen und Produktionsverhältnisse in den verschiedenen, an der elektrochemischen Industrie beteiligten Ländern.

So hoffen wir mit dem Sammelwerke, dessen Herausgabe wir heute beginnen, unseren Fachgenossen ein willkommenes Hilfsmittel für ihre Arbeiten bieten zu können.

Sicher erreichen wir dieses Ziel, wenn nicht nur die engeren Mitarbeiter, sondern alle Fachgenossen uns durch Mitteilung von Erfahrungen, Bezeichnung eventueller Mängel und Unrichtigkeiten in unserem Bestreben unterstützen.

Für jede nach dieser Richtung gebotene Mitarbeit den besten Dank im voraus.

Wien, im Januar 1902.

Der Herausgeber.

Inhalt.

I. Historischer Überblick.

Wenn wir die Sammlung der „Monographien über angewandte Elektrochemie“ mit der Besprechung der Elektrolyse des Wassers beginnen, so geschieht dies nicht unter der Annahme, dass die diesbezüglichen Verfahren in dem Interesse, welches heute elektrochemischen Fragen vom technischen Standpunkte entgegengebracht wird, in allererster Linie stehen, sondern aus einem Gefühle der Dankbarkeit gegenüber jenen Forschern, welche sich vor heute über hundert Jahren zuerst mit den chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes beschäftigten und dieselben in der elektrolytischen Zerlegung des Wassers zuerst erkannten.

Einleitung.

Selbst die der Kenntnis der Voltaschen Säule vorausgehenden Versuche über die Zerlegung zusammengesetzter Stoffe durch den Funkenstrom haben ihre ersten unanfechtbaren Resultate in der Wasserzersetzung gefunden. — Paets van Troostwijk und Deimann teilen im Jahre 1789 in einem Briefe an de la Metherie ihre Ergebnisse mit, laut welchen sie das Wasser durch den Funkenstrom in brennbare Luft und Lebensluft zerlegten.[1])

Die Entdeckung der elektrolytischen Wasserzersetzung.

Gelang es auch J. W. Ritter im Jahre 1798, den Zusammenhang zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen zu erkennen, so konnte man doch die elektrolytischen Wirkungen insolange nicht näher verfolgen, ehe nicht ein kräftigeres Mittel zu Gebote stand, als die bis zum Jahre 1800 allein bekannten einfachen Metallplattenpaare. Erst durch die Voltasche Säule wurde den Forschern der damaligen Zeit ein Hilfsmittel ausgiebigster Art geboten.[2])

Wie Ostwald in seinem klassischen Werke[3]) nachweist, sind Volta selbst die chemischen Wirkungen seiner Säule entgangen.

Ostwald schreibt hierüber: „Die recht auffälligen Oxydationserscheinungen an den Platten hat Volta ausser acht gelassen, ja aus den Versuchen, über die er berichtet, geht hervor, dass er von den Enden

1) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1896, 21. — Observations sur la physique etc. **35.** 1789, 369—378. — Grens Journal der Physik **2.** 1790, 130. — Kopp, Geschichte der Chemie 1845. III, 274.

2) Philos. Trans. 1800. II, 405—431. — Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1896, 115.

3) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1896, 129.

seiner Säule Drähte in dieselbe Wassermasse gebracht hat, so dass notwendig Elektrolyse und Gasentwicklung eintreten musste, ohne dass er, der sonst mit grösster Sorgfalt jede einzelne Erscheinung erwähnt und beschreibt, auch nur eine Andeutung macht, dass er derartiges gesehen hat, wie er dann in seiner ganzen Mitteilung von etwaigen chemischen Vorgängen, die er gesehen haben könnte, nicht die leiseste Andeutung giebt".

Ritter war wohl, wie aus den Nachforschungen Ostwalds hervorgeht, der erste, welcher die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom beobachtete.[1])

Die längste Zeit wurde die Priorität dieser Entdeckung den Engländern Nicholson und Carlisle zugeschrieben. Noch bei Kopp[2]) finden wir nachstehende Angabe: „Im Jahre 1800 machten die Engländer Nicholson und Carlisle bei einer gemeinschaftlichen Untersuchung über die Wirkungen der galvanischen Säule die Beobachtung, dass bei der Entladung der Säule durch Wasser eine Gasentwicklung aus dem letzteren stattfindet, dass das Wasser durch die Elektricität in seine Bestandteile zerlegt wird, welche beide gasförmig sich entwickeln, wofern die Leitungsdrähte, mit denen das Wasser in Berührung ist, aus nicht oxydierbarem Metall bestehen. — Es war hiermit zuerst die galvanische Elektricität als chemisches Agens bekannt".

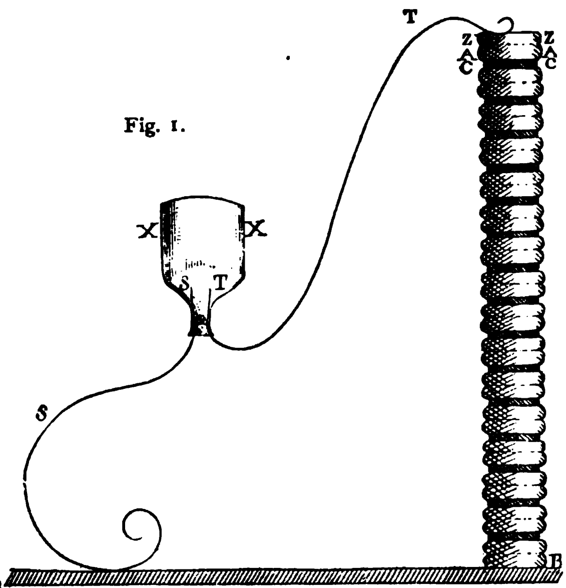


Fig. 1.

Durch die Veröffentlichungen Nicholsons[3]) wurde Landriani zur Wiederholung der Versuche angeregt und erst durch diesen kam Volta zur Kenntnis der von ihm beim Arbeiten mit seiner Säule übersehenen Erscheinungen. Des historischen Interesses halber sei

1) Ritter, Beiträge zur Kenntnis des Galvanismus 1800. **1**, 252. — Voigts Magazin für den neuest. Zust. d. Naturk. 1800. **2**, 356. — E. Hoppe, Elektrotech. Zeitschr. 1888. **9**, 36.

2) Kopp, Geschichte der Chemie 1844. II, 330.

3) Nicholsons Journal of nat. philos. 1800. **4**, 179.

die Abbildung des von Landriani gebrauchten Apparates[1]) in Fig. 1 wiedergegeben.

Eine ganze Reihe von Forschern beschäftigte sich in der Folge mit der elektrolytischen Wasserzersetzung. Das zuerst so rätselhafte Auftreten von Säuren und Basen an den Elektroden, herrührend von den geringen Verunreinigungen des für die Versuche benutzten Wassers, führte zu den Untersuchungen Davys und zur richtigen Erkenntnis dieser Erscheinungen, sowie schliesslich zur Entdeckung der Alkalimetalle. Von anderen wurden Apparate konstruiert, um die Zersetzungsprodukte getrennt aufzufangen und aus dem Verhältnis der Gasvolumina die Zusammensetzung des Wassers zu ermitteln. — Andere endlich beschäftigten sich insbesondere mit den Eigenschaften der durch die Elektrolyse entwickelten Gase. — So wie bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure ozonhaltiger Sauerstoff entweicht, wurden von manchen Forschern auch dem entwickelten Wasserstoff aktive Eigenschaften zugeschrieben. Den diesbezüglichen Arbeiten von Osann[2]), Jamin[3]), Brunner[4]), Crova[5]) wurde von de la Rive[6]) und A. Brewster[7]) entgegengetreten.

Ältere Litteratur.

Im nachstehenden sei eine Zusammenstellung der wichtigsten älteren Litteratur über die Elektrolyse des Wassers gegeben. Dieselbe ist aus dem Webbschen Verzeichnisse ausgezogen und teilweise ergänzt:

Tabelle I.

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
1789	Troostwijk	Journal de physique, Rozier, Paris	2	130
1797	Pearson	Philosophical Transactions of the Royal Society, London	90	188
1800	Nicholson	Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the arts, London	4	183
1801	Gautherot	Annales de chimie et physique, Paris . . .	39	203
	Gilbert	ebd. . . .	41	107
	Pfaff	Gilberts Annalen	7	363
	Cruikshank	ebd.	7	91
	Klingert	ebd.	7	349

1) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1896, 132.

2) Pogg. Ann. **95**, 311; **96**, 510 (1855); **97**, 327 (1856). — J. f. pr. Chem. **92**, 20. 1864.

3) Compt. rend. 1854. **38**, 443.

4) Mitt. naturf. Gesellsch. Bern 1864. **555**, 17.

5) Mondes 1864. **5**, 210.

6) Arch. ph. nat. 1854. **25**, 275.

7) Bull. soc. chim. 1866. **8**, 23.

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
	Simon	Gilberts Annalen	8	22, 37
	Davy	ebd.	7	114
1803	Simon	Annales de chimie et physique, Paris	45	182
1804	Wilkinson	Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the arts, London	9	243
1805	Sylvester	ebd.	10	106
1806	Grotthus	Annales de chimie et physique, Paris	58	10
1807	Alemani	ebd.	65	323
1808	Davy	Gilberts Annalen	28	1, 161
1811	Anderson	Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the arts, London	30	183
1812	Murray	ebd.	31	87
1830	Bonijol	Bibliothèque universelle des sciences, Genf	1830	Okt.
1832	Bonijol	Journal of the Royal Institution of Great Britain	1	293
1837	Pouillet	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	4	785
1839	Bequerel	ebd.	8	497
	Grove	ebd.	8	802
	Jacobi	London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine	15	161
1841	Bequerel	Archives de l'électricité, Genf	1	281
1842	De la Rive	ebd.	2	468
	Pearson	Annals of Electricity, London	9	496
	Weber	Archives de l'électricité, Genf	2	661
	Wollaston	Annals of Electricity, London	9	518
1845	Millon	Archives de l'électricité, Genf	5	303
1851	Vigau	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	34	734
1852	Jamin	ebd.	38	390
	Leblanc	ebd.	38	444
1853	Kard	London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine	6	241
	Shepard	Britisch Patent Reports	1853	—
1854	Callau	London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine	7	73
	Connell	ebd.	7	426
	De la Rive	Archives des sciences physiques et naturelles, Genf	25	275
	Jamin	Comptes rendus des séances de l'académie des sciences, Paris	38	443
	Dumas	ebd.	38	444
	Foucault	Archives des sciences physiques et naturelles, Genf	25	180
	Leblanc	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	38	444

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
	Soret	Archives des sciences physiques et naturelles, Genf	25	175
1855	Buff	ebd.	31	198
	Buff	Annalen der Chemie u. Pharmacie, Heidelberg	93	256
	Osann	Annalen der Physik u. Chemie, Poggendorf, Berlin	95	311
			96	510
1856	Andrews	Annales de chimie et physique, Paris . . .	50	124
	De la Rive	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	42	710
	Despretz	ebd.	42	707
	Osann	Annalen der Physik u. Chemie, Poggendorf, Berlin	97	327
	Sorel	Annales de Chimie et physique, Paris . . .	45	11
	Soret	Archives des sciences physiques et naturelles, Genf	31	204
	—	Journal für praktische Chemie, Erdmann, Leipzig	67	173
1857	Breda	Annalen der Physik und Chemie, Poggendorf, Berlin	99	634
	Geuther	American Journal of science and arts, New-Haven	28	281
1858	Fonvielle	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	47	149
1859	Friedel	Annalen der Chemie und Pharmacie, Heidelberg	112	376
1861	Andrews	Journal of the Chemical Society, London . .	13	344
1864	Osann	Journal für praktische Chemie, Erdmann, Leipzig	92	20
	Brunner	Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft, Bern	555	17
	Crova	Mondes	5	210
1866	Brewster	Bulletin de la société chimique, Paris . . .	8	23
1867	Hofmann	ebd. . . .	10	228
1868	Bourgoin	ebd. . . .	10	206
	Rundspaden	Annalen der Chemie und Pharmacie, Heidelberg	151	306
1869	Gerland	Annalen der Physik und Chemie, Poggendorf, Berlin	137	552
	Graham	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	68	101
	—	Annalen der Physik und Chemie, Poggendorf, Berlin	136	317
				1069
1870	Hittorf	ebd.	106	348
	Rundspaden	Quarterly Journal of Science, Crookes, London	7	138
1872	Blanc	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	75	537
1873	Bequerel	ebd.	77	—

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
	Le Blanc	Transactions of the Chemical Society, London	26	242
1876	Gladstone	Journal of the Chemical Society, London . .	1876	152
1877	Berthelot	Annales de Chimie et physique, Paris . . .	14	361
1878	Exner	Sitzungsberichte der naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien	77	655
1879	Schoene	Journal of the Chemical Society, London . .	36	878

In den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts begann man die technische Verwertung der Elektrolyse des Wassers in Angriff zu nehmen und kommen wir hiermit zur Besprechung des eigentlichen Inhaltes der vorliegenden Veröffentlichung.

II. Die Konstanten der elektrolytischen Wasserzersetzung.

Chemische und elektrochemische Konstanten.

Behufs leichteren Vergleiches der Ausbeuten der später zur Besprechung kommenden Verfahren wollen wir hier kurz die chemischen und elektrochemischen Konstanten der für unseren Gegenstand in Frage kommenden Produkte der Elektrolyse, des Sauerstoffes und Wasserstoffes, respektive des Knallgases zusammenstellen.

A. Sauerstoff.

A. Sauerstoff.

Atomgewicht 16,
Molekulargewicht 32,
Spezifisches Gewicht 1,10563,
1 l Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck = 1,43028 g,
1 g Sauerstoff = 699 ccm,
1 Coulomb entwickelt 0,0829 mg = 0,058 ccm,
1 Ampèrestunde entwickelt 0,298 g = 208,8 ccm.

B. Wasserstoff.

B. Wasserstoff.

Atomgewicht 1,
Molekulargewicht 2,
Spezifisches Gewicht 0,06926,
1 l Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck = 0,089578 g,
1 g Wasserstoff = 11,1636 l,
1 Coulomb entwickelt 0,0104 mg = 0,116 ccm,
1 Ampèrestunde entwickelt 0,037 g = 417,6 ccm.

C. Knallgas.

C. Knallgas.

Spezifisches Gewicht 0,41468,
1 l Knallgas bei 0° und 760 mm Druck = 0,53614 g,
1 g Knallgas = 1865 ccm,
1 Coulomb entwickelt 0,0933 mg = 0,174 ccm,
1 Ampèrestunde entwickelt 0,335 gr = 626,4 ccm.

Zersetzungs-spannung.

Einen für technische Zwecke genügenden, annähernden Aufschluss über die bei der Elektrolyse des Wassers erforderliche Zersetzungsspannung erhalten wir durch die Thomsonsche Regel, welche von der Voraussetzung ausgeht, dass die Bildungswärme der für die Zersetzung erforderlichen Energie, also in unserem Falle der elektrischen Energie gleich sein müsse.

Da die Wärmetönung des Wassers 68400 Kalorien beträgt und ein Volt-Coulomb = $4,18 \times 10^7$ Erg = 0,2394 Kalorien ist, so sind zur Elektrolyse eines Grammmoleküls Wasser erforderlich:

$$\frac{68400}{0,2394} = 285714 \text{ Volt-Coulomb.}$$

Da bei der Zerlegung eines Grammmoleküls Wasser an der Kathode 2 Grammäquivalente Wasserstoff frei werden, die auf Grund des Faradayschen Gesetzes 2×96540 Coulomb benötigen, so beträgt die erforderliche Zersetzungsspannung:

$$\frac{285714 \text{ Volt-Coulomb}}{2 \times 96540 \text{ Coulomb}} = 1,48 \text{ oder rund } \mathbf{1,5} \text{ Volt.}$$

Die ersten theoretischen Arbeiten über die zur Wasserzersetzung erforderliche elektromotorische Kraft rühren von Helmholtz[1]) her, der nach verschiedenen Methoden hierfür 1,6447 und 1,783 Volt fand. Experimentell bestimmte Le Blanc den Zersetzungspunkt des Wassers zu 1,67 Volt als diejenige elektromotorische Kraft, bei welcher dauernder Stromdurchgang eintritt. Glaser wiederholte die Versuche Le Blancs, insbesondere um den Widerspiuch aufzuklären, welcher insofern bestand, als die Wasserstoff-Sauerstoffkette nur 1,08 Volt liefert. Glaser fand bei dieser letzteren Spannung auch thatsächlich einen Knick in der Zersetzungskurve, führt denselben auf die Abscheidung doppelt geladener Sauerstoffionen zurück und erklärt hierdurch auch den Widerspruch mit der Gaskette. Im übrigen sei auf die Originalarbeit verwiesen.[2]) Als Hauptresultat eines Teiles dieser Arbeit stellt Glaser den Satz auf, dass die Wasserzersetzung, wenn sie prinzipiell auch primär erfolgen kann, in

1) Ges. Abh. III, 92 und 267.

2) Zeitschr. für Elektrochem. 1897—1898, 374. Siehe auch Caspari: Über Wasserstoffentwicklung, Zeitschr. für Elektrochem. 1899—1900, 37.

Wirklichkeit wohl bei einigermassen beträchtlichen Strömen vorwiegend sekundär erfolgt.

Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit des Wassers ist nach den Arbeiten von Kohlrausch[1]) eine sehr geringe und wird für reines destilliertes Wasser für eine Säule von 1 m Länge mit 1 □mm Querschnitt bei 18° C. und auf Quecksilber bezogen mit $0{,}04 \cdot 10^{-10}$ angegeben.

Es muss also für alle praktischen Anwendungen der elektrolytischen Wasserzersetzung das Wasser erst leitend gemacht werden. Hierzu werden sowohl Säuren, als Basen verwendet. Eine Tabelle mit Angaben über Widerstand und Leitfähigkeit der bei der technischen Wasserelektrolyse in Betracht kommenden Elektrolyte, also der Schwefelsäure, der Ätzalkalien und der Alkalikarbonate ist im Anhange enthalten. Graphische Darstellungen über den Zusammenhang zwischen Widerstand des Elektrolyten und der Konzentration bringt M. U. Schoop.[2])

III. Übersicht der Verfahren.

So verlockend und in mancher Beziehung auch gerechtfertigt es wäre, die verschiedenen Apparate und Verfahren zur elektrolytischen Wasserzersetzung in chronologischer Reihenfolge zu besprechen, so würde hierbei doch der unausbleibliche Übelstand auftreten, dass Apparate ganz verschiedenen Grundgedankens in nächste Nachbarschaft kämen. Hierdurch dürfte wohl die Übersichtlichkeit leiden.

Es soll daher im nachstehenden die Besprechung nach Verfahrengruppen erfolgen und eine chronologische Zusammenstellung am Schlusse dieses Abschnittes in tabellarischer Form gegeben werden.

Die Verteilung auf Gruppen dürfte sich am zweckmässigsten in nachfolgender Weise durchführen lassen:

Einteilung der Verfahren.

A. Verfahren und Apparate zur getrennten Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff

a) mit porösen Diaphragmen aus nichtleitendem Material;

b) mit vollen, nicht leitenden Scheidewänden,

α) für Unterrichts- und Laboratoriumszwecke,

β) für technische Zwecke;

c) mit vollen oder durchbrochenen, leitenden Scheidewänden.

---

1) Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chemie 1894, **14**, 317.

2) Die industrielle Elektrolyse des Wassers 1901, 113.

B. Verfahren und Apparate ohne Trennung der Gase (Knallgaserzeugung)

α) für Unterrichts- und Laboratoriumszwecke (Voltameter),

β) für technische Zwecke.

C. Verfahren zur blossen Sauerstoffentwicklung

a) durch Depolarisation an der Kathode,

b) durch Metallfällung an der Kathode.

A. Verfahren und Apparate zur getrennten Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff.

a) Mit porösen Diaphragmen aus nichtleitendem Material.

Mitte der achtziger Jahre begann man, eine industrielle Verwertung der elektrolytischen Wasserzersetzung in Erwägung zu ziehen und griff zunächst zur Verwendung poröser Diaphragmen.

Verfahren d'Arsonval 1885.

In den Jahren 1885—1887 benützte d'Arsonval[1]) in seinen medizinischen Vorlesungen am Collège de France elektrolytische Apparate zur Herstellung reinen Sauerstoffs und wandte denselben bei seinen Versuchen über die Atmung im geschlossenen Raume an.

Ausführungsform.

Der diesbezügliche Apparat bestand aus vier gleichen Zersetzungszellen, welche nach Angaben d'Arsonvals von der Firma Branville & Co. konstruiert worden waren. Als Anode diente ein perforierter Eisencylinder, der in einem als Diaphragma dienenden Beutel aus Leinwand oder Baumwollstoff steckte. Als Elektrolyt wurde eine 30 prozentige Ätzkalilauge verwendet. Eine Korrosion des Anodeneisens wurde von d'Arsonval nicht konstatiert. Die Kathode bestand aus einem cylindrischen Gefäss aus Eisenblech von 2 dcm Durchmesser und 6 dcm Höhe. Jedes Zersetzungsgefäss war für eine Stromstärke von 60 Ampère dimensioniert. Daraus würde sich eine Stromdichte von nicht ganz 2 Ampère pro □dcm Kathodenfläche berechnen. Über die angewandte Badspannung hat d'Arsonval keine Angaben gemacht.

Der Sauerstoff wurde gesammelt, der Wasserstoff hingegen unbenützt entweichen gelassen. Der Apparat war stets nur für Laboratoriumszwecke im Gebrauch und wurden damit die pro Tag erforderlichen Sauerstoffmengen von 100—150 l erzeugt. Die Apparate sollen, von der öfteren

1) Elektrotech. Zeitschr. Uppenborn 1891, 197. — Grawinkl-Strecker, Hilfsbuch f. Elektrotechn. — Stohmann-Kerl, Techn. Chemie VII, 714.

Erneuerung der Stoffbeutel abgesehen, stets zur Zufriedenheit gearbeitet haben.

D'Arsonval wollte seine Apparatenanordnung anfangs 1888 in einer Sitzung der Pariser physikalischen Gesellschaft vorführen, als er von den um diese Zeit aufgetauchten, teilweise besseren Konstruktionen Latchinoffs, welche weiter unten beschrieben sind, Kenntnis erhielt. Bald darauf folgten dann die Arbeiten Renards über den gleichen Gegenstand. D'Arsonval musste sich daher begnügen, die mittlerweile veröffentlichten Resultate anderer zu bestätigen und bei dieser Gelegenheit die öfter beobachtete Thatsache festzustellen, dass mehrere Experimentatoren, ganz unabhängig voneinander, zu den gleichen Resultaten kommen können.

Verfahren Latchinoff 1888.

Am 20. November 1888 wurde D. Latchinoff aus St. Petersburg das D. R.-P. 51998[1]) auf eine „Vorrichtung zur Gewinnung von Wassserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege" erteilt.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„Eine apparative Anordnung zur Massengewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff durch elektrolytische Zersetzung von (angesäuertem oder schwach alkalisch gemachtem) Wasser, bestehend in der Kombination einer Gleichstromdynamo, einer oder mehrerer (parallel geschalteter) Batterien von Zersetzungszellen mit Einrichtungen zur getrennten Ableitung der entwickelten beiden Gase, Trockenapparate für jedes der beiden Gase, sowie Gasometer zur Aufspeicherung der letzteren und wobei gleichzeitig in den Zellen die Gasableitungen so mit Schwimmerventilen versehen sind, dass sich Druckverschiedenheiten in den Zellenabteilungen selbstthätig ausgleichen."

Latchinoff benützte entweder wie d'Arsonval Eisenelektroden mit alkalischem Elektrolyten (10prozentige Ätznatronlösung) oder zwei Kohlenkathoden mit einer Bleianode in 10—15prozentiger Schwefelsäure.

Erste Ausführungsform.

Die Anordnung der Apparate ist aus den Figuren 2 und 3 ersichtlich[2]). Der Elektrolyt ist in einem Gefäss aus Steinzeug, Thon oder Glas enthalten, an welchem man durch einen seitlichen Ansatz *c* den Niveaustand beobachten kann. Zum Sammeln der Gase dient eine Glocke *d*, deren vorspringende Leiste *f* auf dem Rand des Aussengefässes aufruht. Die Glocke taucht ca. 6 cm in den Elektrolyten ein und ist entsprechend den drei Elektroden *aba* in drei Abteilungen geteilt. Die Rohre *gh* führen zu den Gasometern.

---

1) Auszüge aus der Patentschrift: Patentblatt 11, 506. I. — Chem. Centralblatt 1890. II, 640. — Chem. Zeitg. 1890, 55, 906.

2) La lumière électrique **XL**, 234.

Um eine Vermengung von Wasserstoff und Sauerstoff zu verhindern, werden zwischen den Elektroden zwei, auf paraffinierte Ebonitrahmen gespannte Asbestgewebe angebracht, welche auf dem Boden des Steinzeuggefässes aufruhen und bis in die Abteilungen der Gasglocke reichen.

Latchinoff führte seine Versuche mit Elektroden von 3 dcm Breite auf 5 cm Höhe durch und wandte eine Stromdichte von 14 Ampère pro □dcm an.

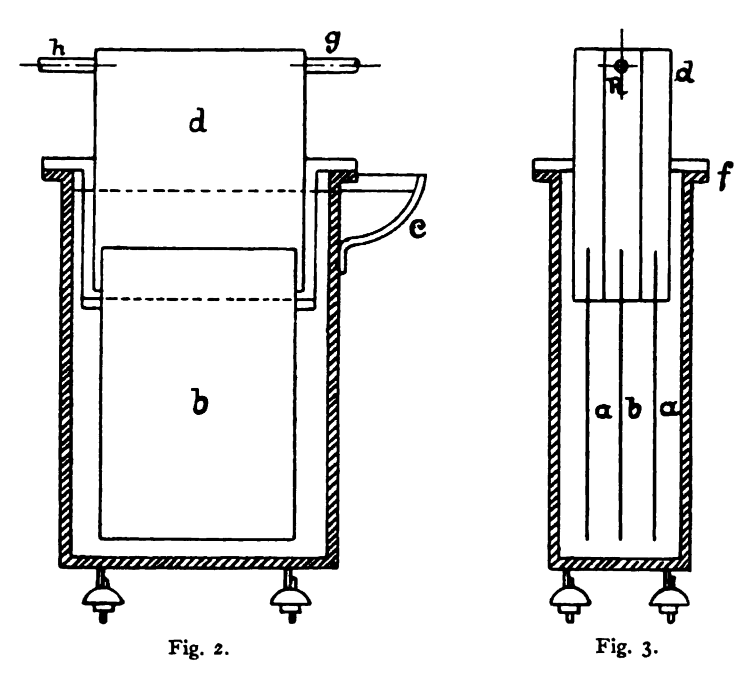


Fig. 2. Fig. 3.

Die einzelnen Apparate wurden in Serie geschaltet und waren durch drei Porzellanisolatoren, welche auf einer asphaltierten Platte aufstanden, gegen Erdschlüsse isoliert.

Spätere Ausführungsform.

Diese erste Ausführungsform der Latchinoffschen Apparate stellte sich bei der Konstruktion grösserer Typs als zu zerbrechlich heraus. Latchinoff ging zu einem anderen Apparatentyp über, bei welchem das äussere Gefäss aus Metall hergestellt wurde und zugleich als Kathode diente.[1])

In den Figuren 4 und 5 bezeichnet *aa* einen viereckigen Behälter aus Guss- oder Schmiedeeisen. Derselbe ist oben ausgebaucht und trägt

1) Zeitschr. f. Elektrot. 1894, 338, 364 und 382. — Elektrochem. Zeitschr. 1894—95, 106.

eine in *f* aufruhende Glocke *d*. Das Gefäss *a* ist mit einem Überlauf *f* versehen und durch Isolatoren und Holzunterlagen isoliert.

Die Kathode wird von dem Gefäss *a* selbst gebildet, während ein Eisenblech *b* als Anode dient. Diese ist von einem aus Ebonitstäben und herumgewickelten Pergamentpapier bestehenden Kasten umgeben. Die Anode erhält ihre Stromzuführung durch einen isolierten, durch den Überlauf eingeführten Leitungsdraht. Die Glocke *d*, ebenfalls aus Eisen,

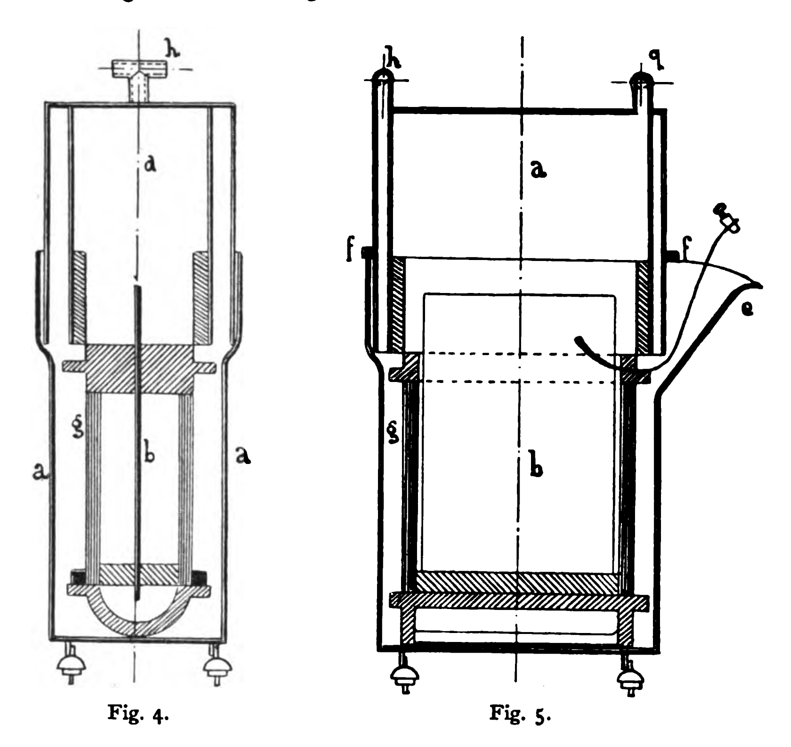


Fig. 4. Fig. 5.

ist in zwei Räume geteilt, welche durch die Rohransätze *g* und *h* mit den Gasleitungen in Verbindung stehen. Da die Glocke *d* mit dem Kathodengefäss in leitender Verbindung steht, so ist der untere Teil der inneren Kammer mit Hartgummi bis zur Flüssigkeitsoberfläche isoliert, um nicht durch Wasserstoffentwicklung den Sauerstoff zu verunreinigen. Auch bei diesen Apparaten kam 10—15prozentige, möglichst kohlensäurefreie Ätznatronlösung zur Anwendung.

Ein Apparat für nicht ganz 60 l Fassungsvermögen beanspruchte 300 Ampère. Die Anode mass 9×5 dcm, hatte also beiderseitig 90 dcm^2 Oberfläche. Das Aussengefäss mass $50 \times 100 \times 11$ cm. Die anodische Stromdichte betrug mithin $3 \cdot 5$ Ampère pro dcm^2. Die einzelnen Apparate wurden nach Fig. 6 zusammengeschaltet.

Die Gase wurden durch ein entsprechendes, die einzelnen Zersetzungsapparate verbindendes Rohrnetz gesammelt und vor dem Eintritt in den Gasometer getrocknet.

Trocknen der Gase.

Als Trockenkasten diente ein länglicher, unten abgerundeter Behälter mit einer, nicht bis zum Boden reichenden Scheidewand. Dadurch wurde der Kasten in zwei, oben geschlossene, unten kommunizierende Räume geteilt, so dass die Gase gezwungen wurden, eine im unteren Teile des Kastens enthaltene Schicht von mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein zu passieren. Dadurch wurden die Gase einerseits

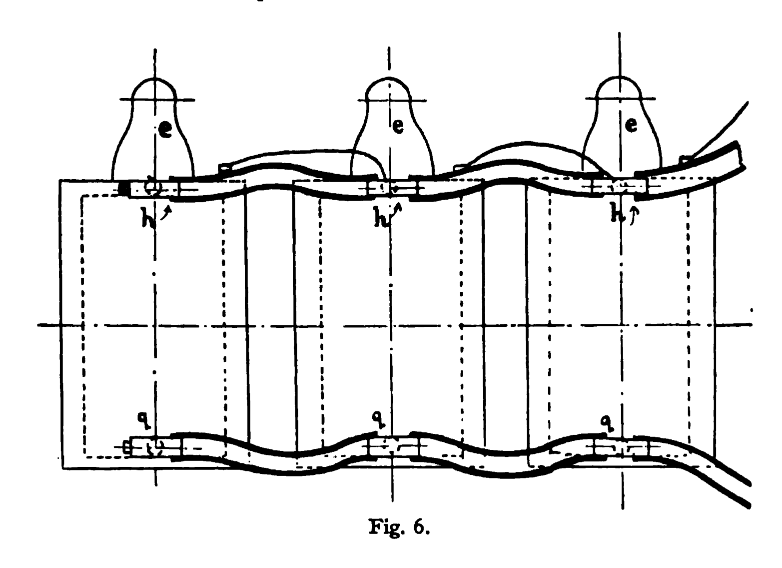


Fig. 6.

getrocknet, andererseits von den mitgerissenen Teilen des alkalischen Elektrolyten befreit.

Meldung von Störungen.

Für die Meldung von Störungen in den elektrolytischen Zersetzungsapparaten war durch Anbringung eines entsprechenden Quecksilbermanometers vorgesorgt, welches mit dem einen Pol einer Klingelbatterie verbunden war. Der zweite Pol der Klingelbatterie stand mit einem in das Manometerrohr eingeschmolzenen Platindraht in Verbindung. Bei einer Drucksteigerung in den Apparaten wurden beide Kontakte der Klingelbatterie durch das Quecksilber im Manometerrohr geschlossen.

Bipolare Schaltung.

Latchinoff war wohl auch der erste, der bipolare Elektroden für die elektrolytische Wasserzersetzung in Vorschlag brachte. Für kleinere Anlagen, wie Laboratorien, Apotheken etc., sollte ein ca. 2 m langer Kasten aus paraffiniertem Holz durch gasdicht eingesetzte Elektrodenplatten in eine Reihe von Kammern geteilt werden. Zwischen den Elektroden wurden Pergamentblätter als Diaphragmen eingesetzt. Da nur die beiden äusseren



Metallplatten mit der Stromquelle verbunden waren, so schalteten sich alle Mittelleiter bipolar. Ein Apparat mit ca. 40 Elektroden konnte also direkt an eine normale Lichtleitung angeschlossen werden. Für solche Apparate nahm Latchinoff eine Stromdichte von rund 10 Ampère pro □dcm Elektrodenfläche an.

Wie wir später sehen werden, wurde dieses für die Wasserzersetzung von Latchinoff angeregte Prinzip der bipolaren Schaltung der Elektroden in jüngster Zeit von Dr. O. Schmidt in konstruktiver Weise durchgebildet.

Elektrolyse unter Druck.

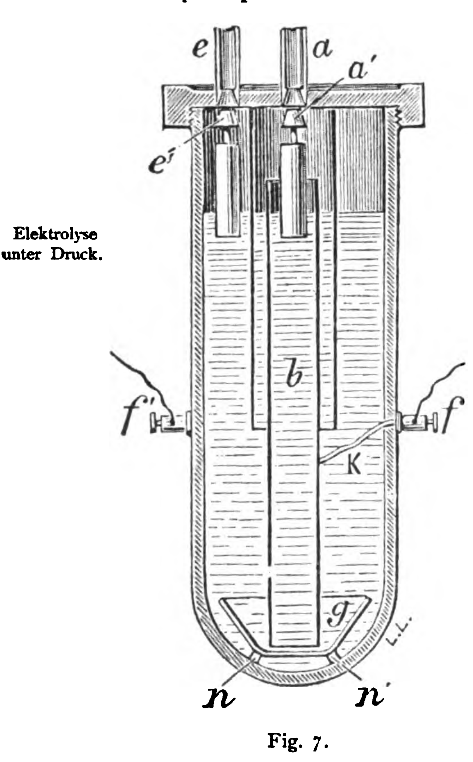


Fig. 7.

Ebenso machte Latchinoff zuerst den Vorschlag, im Zersetzungsgefässe gleichzeitig die Kompression der Gase durchzuführen. Von der Annahme ausgehend, dass selbst beträchtliche Druckerhöhungen ohne Einfluss auf die Ausbeute seien, war der Apparat derart angeordnet, dass derselbe direkt an die Stahlrohre, welche die auf 100—120 Atmosphären komprimierten Gase aufnehmen sollten, angeschlossen werden konnte.

Der in Fig. 7 dargestellte Apparat besteht[1]) aus einem cylindrischen Stahlgefäss, welches mit einem gut verschraubbaren Deckel verschlossen wird. In der Mitte desselben und auf einem isolierenden Gestell *g* aufruhend, ist die röhrenförmige Eisenelektrode *b* angeordnet, welche durch den isolierten Draht *k* mit der einen Polklemme *f* verbunden ist. Die zweite Polklemme *f'* ist am Stahlcylinder selbst angebracht, welcher den zweiten Pol bildet.

Der Deckel trägt zwei Rohransätze, von denen der eine in der Mitte, der zweite seitlich angebracht ist. An dem unteren Ansatz der Rohre kann ein konisches Ventil angebracht werden, welches mit einem cylindrischen Schwimmer versehen ist und in einem in der Zeichnung nicht angedeuteten Führungsrohr spielt. Ein isolierender Cylinder, dessen unterer Teil in den Elektrolyten taucht, dient dazu, ein Vermischen der Gase zu verhindern. Der isolierende Teil *g* dient mit seinem nach oben

1) La lumière électrique **XL**. 235. — Chem. Ztg. 1890, 55, 906.

sich verbreitenden konischen Mantel dazu, das am unteren Teile des Stahlcylinders sich entwickelnde Gas zu zwingen, längs der Cylinderwand emporzusteigen.

Der Apparat wird zu $^3/_4$ Teilen mit der Ätznatronlösung gefüllt. Die Rohrleitungen *e* und *a* werden mit den Stahlcylindern verbunden, in welchen die Gase komprimiert werden sollen. Damit der Gasdruck derselbe bleibt, müssen natürlich die Sauerstoffreservoire nur halb so gross sein, wie die Wasserstoffbehälter. Praktisch ist es jedoch unmöglich, kleine Druckschwankungen zu vermeiden, wodurch das Flüssigkeitsniveau eines der beiden Elektrodenräume herabgedrückt und dadurch zur Knallgasbildung Veranlassung gegeben werden könnte.

Dieser Gefahr wird durch die schwimmenden Ventile *a'* und *e'* abgeholfen. Sobald das Niveau in einer der beiden Abteilungen höher steht, hebt sich z. B. das Ventil *a'* mit dem steigenden Elektrolyten und schliesst den Gasauslass, worauf das Gas, sich weiter entwickelnd, das Niveau herabdrückt. Sobald das Ventil durch den Schwimmer nicht mehr gehalten wird, fällt es zurück und lässt dem betreffenden Gase wieder ungehinderten Austritt. Es wird also dadurch eine automatische Druckregulierung erreicht.

Leider finden sich in der Litteratur keine Angaben, ob dieser Apparat im grösseren Maassstabe versucht wurde, und ob und in welcher Weise die unter Druck zunehmende Absorption der Gase durch den Elektrolyten sich bemerkbar machte.

Anlage.

Für eine industrielle Anlage giebt Latchinoff nachstehende Zahlen an:[1])

Eine 50pferdige Kraftquelle treibt eine Gleichstromdynamo von 300 Ampère und 110 Volt. Die elektrolytische Anlage besteht aus 44 Bädern von 1,4 m Höhe und beansprucht 5 × 1,5 m Raum. Die in der Litteratur mehrfach angegebene Zahl von 40 in Serie geschalteten Bädern muss auf einem Irrtum beruhen, da in diesem Falle die angegebenen Produktionsmengen theoretisch gar nicht möglich wären. Es wurden daher 44 Bäder eingesetzt, welche Zahl Latchinoff auch an anderer Stelle für eine 100pferdige Anlage mit 110 Volt Betriebsspannung angiebt.

Die angeführte 50pferdige Anlage sollte pro Stunde 5,5 cbm Wasserstoff und 2,75 cbm Sauerstoff liefern, also zusammen 8,25 cbm Gase oder 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 36 Stunden, wobei 150 l Wasser zersetzt werden sollten.

1) Elektrochemische Zeitschr. 1894—95, 108.

Ausbeute. Die theoretisch mögliche Leistung wäre $626{,}4 \times 300 \times 44 \times 36 = 297{,}6$ cbm Gase. Latchinoff hat also die theoretische Stromausbeute angenommen, und berechnet sich mit Rücksicht auf die gewählte Betriebsspannung eine Energieausbeute von 57,6 %.

Betriebskosten. Latchinoff hat auch Schätzungen über die Betriebskosten seines Verfahrens angegeben. Um die in der Folge mehrfach vorkommenden Betriebskostenberechnungen vergleichen zu können, wollen wir stets zwei getrennte, extreme Fälle annehmen, nämlich an Kraftkosten einerseits 1 Pfg. pro Kilowatt-Stunde bei Wasserkraft und andererseits 5 Pfg. pro Kilowatt-Stunde für mittlere Dampfkraft bei kleineren Anlagen. Es rechnen sich dann die Angaben Latchinoffs für die Erzeugung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 36 Stunden in nachstehender Weise um:

1188 Kw.-Stdn.	à 1 Pfg.	11,88 Mk.	à 5 Pfg.	59,40 Mk.
Verbrauchtes Ätznatron		—,32 „		—,32 „
Trocknen der Gase		—,96 „		—,96 „
Beaufsichtigung		16,20 „		16,20 „
	Summe	29,36 Mk.		76,88 Mk.

Je nachdem, ob man nur den Sauerstoff oder nur den Wasserstoff oder beide Gase als verwertbar annimmt, rechnet sich

a) bei Wasserkraft	1 cbm	Sauerstoff	mit	29,36 Pfg.
	1 „	Wasserstoff	„	14,68 „
	1 „	Knallgas	„	9,78 „
b) bei Dampfkraft	1 „	Sauerstoff	„	76,88 „
	1 „	Wasserstoff	„	38,44 „
	1 „	Knallgas	„	25,62 „

Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals sind in diesen Zahlen nicht inbegriffen.

Ausübung. Es ist nicht bekannt geworden, dass Anlagen nach Latchinoff in die Industrie eingeführt worden wären. Der Öffentlichkeit wurden die Apparate lediglich bei der am 24. Januar 1892 eröffneten IV. Elektrotechnischen Ausstellung in St. Petersburg vorgeführt[1]). Die Wannen wurden jedoch bei der Ausstellung durch einen Zufall beschädigt, so dass dieselben anstatt des in Aussicht genommenen kontinuierlichen Betriebes nur kurze Zeit in Thätigkeit gesetzt werden konnten.

Gleichzeitig mit Latchinoff und allem Anscheine nach unabhängig von demselben arbeiteten mehrere Franzosen ebenfalls an dem Problem der technischen Elektrolyse des Wassers.

1) Chem. Ztg. 1892. 28, 461. — Elektrochemische Zeitschr. 1894—95, 106.

So konstruierte z. B. Ducretet mehrere Typen von Wasserzersetzungsapparaten mit alkalischem Elektrolyten.

Verfahren Ducretet 1888.

Eine dieser Apparatenkonstruktionen ist in Fig. 8 wiedergegeben. Der eiserne Cylinder *E'* dient gleichzeitig als Elektrode und Behälter für den Elektrolyten. Der Boden *i* ist mit einer isolierenden Schicht bedeckt und trägt das Speiserohr *T'*. Der Deckel *Co* ist isoliert auf die Röhre aufgeschraubt. Die eine Klemme *e* ist mit einem central angeordneten Cylinder aus Eisendrahtnetz verbunden, welcher die zweite Elektrode bildet. Das cylindrische Asbestdiaphragma *SS* teilt die Röhre in einen Anoden- und einen Kathodenraum. Die Gase treten bei *T* und *G'* aus.[1])

Ausführungsform.

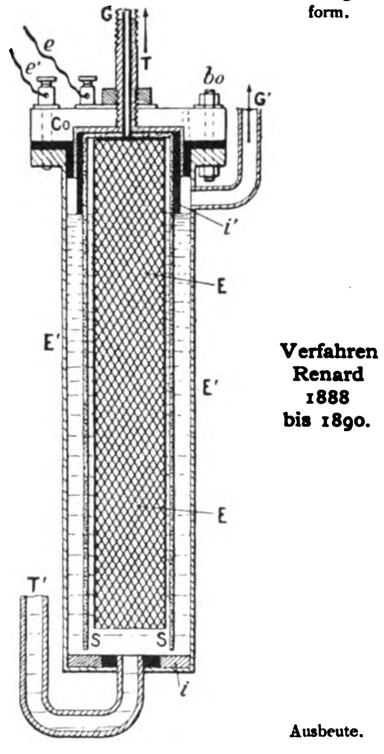


Fig. 8.

Verfahren Renard 1888 bis 1890.

Auf dem gleichen Prinzipe beruhen die Konstruktionen Renards, welcher 1888 mit seinen Arbeiten über die elektrolytische Wasserzersetzung begann und in der Sitzung der Société française de physique vom 5. Dezember 1890 die ersten Mitteilungen über die erzielten Resultate machte. Renard trat der Frage speziell als Kommandant der Luftschifferabteilung in Chalais näher und hatte infolgedessen in erster Linie eine einfache und billige Wasserstoffgewinnung für die Füllung von Luftballons im Auge.

Ausbeute.

Für die praktische Anwendung seiner Apparate nahm Renard nachstehende Ausbeuten an:[2])

Wasserstoffvolumen bei 10° C und 760 mm Druck 0,433 l pro A.-St.
„ „ „ „ „ „ „ 0,144 l „ W.-St.

Verbrauch an Ampèrestunden pro cbm Wasserstoff 2310
„ „ Wattstunden „ „ „ 6930
„ „ Pferdekraftstunden „ „ „ 9,4

Renard nahm also eine nahezu theoretische Stromausbeute und bei einer Betriebsspannung von 3 Volt einen Energienutzeffekt von rund 50% an.

Er ging ebenfalls von dem Gedanken aus, das in den Laboratoriumsapparaten für Wasserzersetzung angewandte Platin durch ein billigeres

1) La lumière électrique **XL**. 234.
2) La lumière électrique **XXXIX**. 39.

Material zu ersetzen und ausserdem ein Diaphragma anzuwenden, welches eine Trennung der Gase ohne zu grosse Widerstandserhöhung zulässt.

Infolge dieser Voraussetzungen kam er ebenfalls zu dem Ersatz des sauren Elektrolyten durch alkalische Lösungen und hierdurch zur Anwendung von Gusseisen oder Stahl als Elektrodenmaterial. Da Thondiaphragmen für den vorliegenden Zweck zu hohen Widerstand aufwiesen, nahm Renard ebenfalls Asbest als Diaphragmenmaterial in Gebrauch, dessen Widerstand praktisch vernachlässigt werden konnte.

Als Elektrolyt kam 13prozentige Ätznatronlösung zur Anwendung, deren Widerstand dem einer 27prozentigen Schwefelsäure gleichkommt.

Ausführungsform.

Die einfachste, in Chalais angewandte Konstruktion bestand aus einem grossen, cylindrischen Eisenblechgefäss, welches gleichzeitig als Kathode diente und den Elektrolyten aufnahm. Ein perforierter Blechcylinder, welcher an dem isolierten Deckel des Gefässes aufgehängt war, diente als Anode. Über dieselbe war ein Asbestsack als Diaphragma gezogen.

Wir haben also genau das gleiche Konstruktionsprinzip wie bei den Apparaten von Ducretet vorliegen.

Renard führte der Société française de physique zwei Apparatentypen vor, die eine im Gewicht von 2 kg für eine Leistung von 25 Ampère bei 2,7 Volt und eine zweite für eine Leistung von 365 Ampère bei 2,7 Volt, welche 158 l Wasserstoff pro Stunde lieferte. Der Preis eines Apparates der letzteren Grösse stellte sich auf 80 Mk.

Ausübung.

Ein solcher Apparat stand in Chalais sechs Monate im Betriebe, und waren nach dieser Zeit sowohl Elektroden als Diaphragmen im besten Stande.

Nach Angaben Renards war der Wasserstoff aus dem Betriebe rein und der Sauerstoff infolge des alkalischen Elektrolyten ozonfrei, so dass die Anwendung von Kautschuk für die Verbindungen zulässig war. Die Gase wurden mit Weinsäure behufs Zurückhaltung der mitgerissenen Laugenteile gewaschen.

Anlagekosten.

Betriebskosten.

Die Anlagekosten für eine Fabrik, welche mit 36 Elektrolyseuren des oben erwähnten grösseren Typs pro Stunde 5,7 cbm Wasserstoff und 2,85 cbm Sauerstoff liefert, also in 24 Stdn. 136 cbm Wasserstoff und 68 cbm Sauerstoff erzeugt, schätzte Renard auf 32500 Mk., und die Betriebskosten, inbegriffen einer Kompression auf 120 Atmosphären, auf 40—48 Pfg. pro cbm Wasserstoff. Hierbei war ein Kohlenverbrauch von rund 1 kg Kohle pro Pferdekraftstunde zu Grunde gelegt.

Laboratoriumsapparat.

Ausser den Apparaten zur technischen Erzeugung von Wasserstoff für die Füllung von Luftballons konstruierte Renard auch grössere

Laboratoriumsapparate, die dann von Ducretet in Paris ausgeführt wurden.[1])

Diese Apparate sind den früher erwähnten Ducretetschen Ausführungsformen sehr ähnlich und in Fig. 9 wiedergegeben.

Dieses Laboratoriumsmodell mass 40 cm Höhe bei 18 cm Durchmesser und war im stande, bei 4,5 Volt Betriebsspannung 60 Ampère

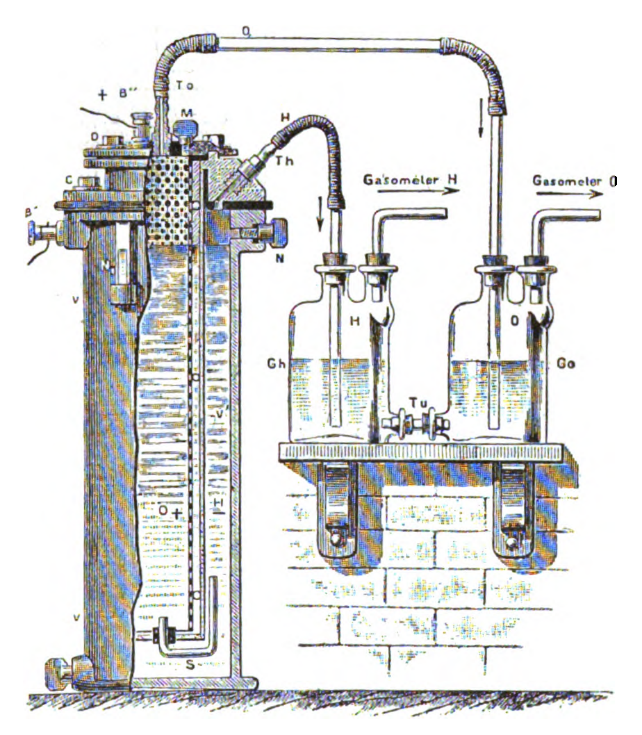


Fig. 9.

aufzunehmen. Die Leistung betrug dann 26 l Wasserstoff und 13 l Sauerstoff pro Stunde. Bei der normalen Spannung von 3 Volt lieferte der Apparat, bei einer Stromstärke von 25 Ampère, 11 l Wasserstoff und 5,5 l Sauerstoff pro Stunde. Material und Elektrolyt waren die gleichen, wie bei dem früher beschriebenen Apparate von Ducretet. Um sehr reine Gase zu erhalten, wurden anstatt Asbestdiaphragmen auch Thoncylinder verwendet. In letzterem Falle waren dieselben am Boden durchbohrt und enthielten ein Knierohr *S* behufs Verbindung der beiden Elektrodenräume. Der Elektrolyt wurde bei *M* eingefüllt. Zum Ausgleich

1) La lumière électrique **XLIII.** 432.

von Druckdifferenzen dienten die beiden tubulierten Glasflaschen *Gh* und *Go*. Dieselben enthielten 5 prozentige Weinsäure zur Absorption des mitgerissenen Alkalis. Mit steigernder Stromdichte nahmen Spannung und Ausbeute in nachstehender Weise zu.

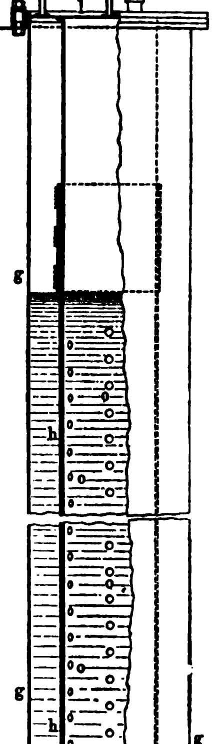

Fig. 10.

Tabelle II.

Ampère	Volt	H l pro St.	O l pro St.	Temperatur
2	2,06	0,87	0,43	25,5°
5	2,24	2,16	1,08	
10	2,41	4,33	2,16	
20	2,84	8,66	4,33	
25	3,04	10,82	5,41	
40	3,65	17,32	8,66	
50	4,00	21,65	10,82	
60	4,40	26,00	13,00	

Verfahren Delmard 1890.

Die Konstruktionsprinzipien Ducretets und Renards wurden in Deuschland Delmard durch das D. R. P. 58282 vom 23. November 1890 geschützt.[1])

Patentanspruch.

Der Patentanspruch umfasste:

1. „Einen elektrolytischen Wasserzersetzungsapparat, bestehend aus einem eisernen Gefäss *g*, in welchem ein eisernes, mit Löchern *o* versehenes und mit einem Sack aus Asbestgewebe umgebenes Rohr *h* vermittels des über Gefäss *g* greifenden, mit zwei Rohrstutzen zur Entnahme des Wasserstoffes und Sauerstoffes versehenen Deckels *l* in der Mitte isoliert angeordnet ist, dergestalt, dass das äussere Gefäss an die positive, das innere Rohr *h* an die negative Elektrode angeschlossen ist. (Siehe Fig. 10.)

2. „In Verbindung mit dem unter 1. gekennzeichneten Apparat der aus zwei in der Nähe des Bodens durch Rohr *T* verbundenen Gefässen *A* und *B* bestehende Druckausgleicher, in welche Gefässe unter Abschluss der atmosphärischen Luft die von dem Voltameter kommenden und den Wasserstoff und den Sauerstoff führenden Rohre *O* und *H* bis auf gleiche Höhe hinabtauchen.“ (Siehe Fig. 11.)

Weiter auf die Patentschrift einzugehen, erscheint nicht erforderlich, da dieselbe dem Gesagten gegenüber nichts Neues bietet. Der

1) Auszug in Stohmann-Kerl: Technische Chemie VII. 715.

Apparat ist nur gegenüber den Konstruktionen Renards und Ducretets bedeutend in die Länge gezogen.

Es ist anzunehmen, dass wir es bei diesem Patent lediglich mit einer unter fremdem Namen erfolgten deutschen Patentanmeldung Renards zu thun haben.

Ausübung. Von einer industriellen Anwendung dieser Apparatentype, speziell in Deutschland, ist nichts bekannt geworden.

Verfahren Bell 1893. Einiges Neue in Wasserzersetzungsapparaten mit porösem Diaphragma finden wir erst in dem, durch das D. R. P. 78 146 vom 30. Oktober 1893 geschützten Apparate Bells.[1])

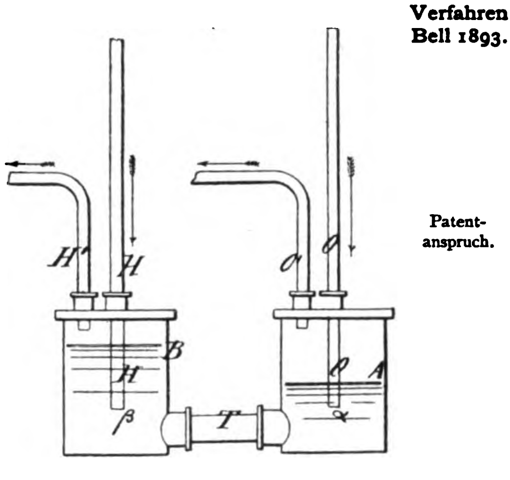


Fig. 11.

Patentanspruch. Patentanspruch:

„Eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Speisung solcher elektrolytischer Flüssigkeitszersetzungsapparate, bei welchen die Elektroden durch eine Zwischenwand voneinander getrennt sind, darin bestehend, dass diese Scheidewand selbst oder eine aus einem kapillaren Gewebe oder einer ebensolchen Masse bestehende Verlängerung derselben nach oben mit ihrem umgebogenen Rande in ein über dem Zersetzungsraum gelegenes, mit dem Elektrolyt oder einer anderen zweckdienlichen Flüssigkeit durch den Trichter *i* und dessen nach aufwärts gebogene Verlängerung gespeistes Gefäss *gg* eintaucht, aus welchem dieselbe den Elektrolyt, bezw. dessen Ersatzflüssigkeit ansaugt und bei entsprechender Regulierung des Flüssigkeitsstandes in Gefäss *gg* den Elektroden unter Einwirkung von Kapillarität und Schwere in dem Maasse zuführt, als der elektrolytische Apparat Flüssigkeit zersetzt."

Ausführungsform. Der in Fig. 12 dargestellte Apparat enthält auf einer Grundplatte *p* zwei konzentrische Hohlkörper *c* und c_1 aus Gusseisen, welche in der Patentschrift beispielsweise von kreisrundem Querschnitte angenommen sind. Die beiden Cylinder sind durch die nichtleitende Fassung *f* voneinander isoliert und durch einen isolierenden Deckel *d* gedeckt. — Durch die Mitte des Deckels ist ein Trichter *g* eingesetzt, welcher wieder ein von unten konisch aufsteigendes Rohr *r* enthält. Als Diaphragma dient ein zwi-

1) Auszüge in: Zeitschr. f. Elektroch. 1894—95, 429. — Jahrbuch f. Elektrochemie 1895, 193. — Ahrens, Handbuch der Elektrochemie 1896.

schen den Elektroden hängendes Asbestgewebe *s*, welches in seiner Längsrichtung von vegetabilischen Fasern (Leinen, Baumwolle u. s. w.) durchschossen ist. Das untere Ende des cylindrischen Diaphragmas wird an der, den inneren Elektrodenträger umschliessenden Hartgummifassung befestigt, während das obere Ende über das Rohr *r* umgeschlagen ist. Das trichterförmige Gefäss *g* ist oben mit einer gasdicht schliessenden Platte bedeckt, in deren Mitte mittels einer Stopfbüchse ein trichterförmiges Rohr *t* dicht eingesetzt ist und bis nahe zum oberen Ende des Elektrodenkörpers *c* reicht. Der äussere Hohlkörper c_1 trägt eine Düse *D*, über deren Ende sowie über das Ende des Rohres *t* die zur Weiterleitung der Gase dienenden Kautschukschläuche geschoben werden können. Ein kupfernes Band *b*, welches den äusseren Hohlkörper umschliesst, dient als Stromzuleitung für den negativen Pol,

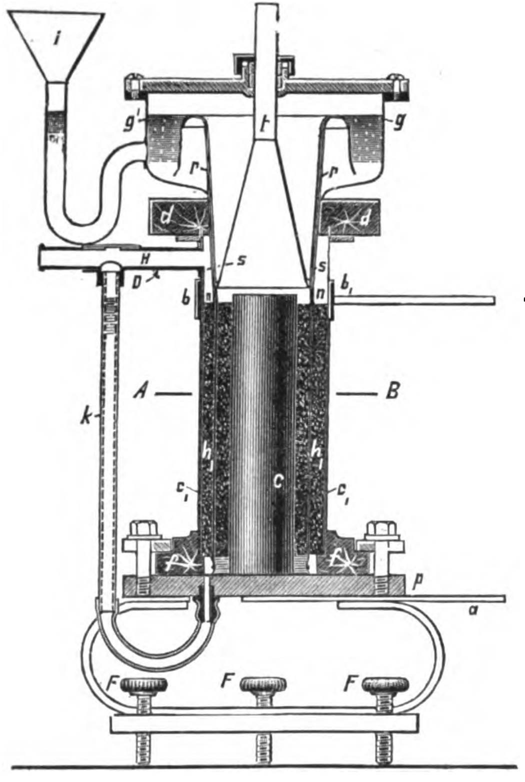
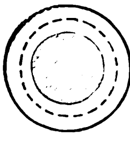


Fig. 12.



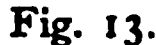


Fig. 13.

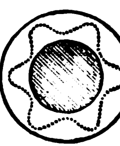


Fig. 14.

während die positive Leitung mittels der Schiene *a* und durch Vermittlung der Grundplatte *p* an den inneren Elektrodencylinder angeschlossen ist. Die beiden Hohlräume, welche zwischen den beiden Elektroden und dem Diaphragma entstehen, werden mit zerstückeltem Flusseisen oder einem anderen zerkleinerten, leitenden Material, welches natürlich vom Elektrolyten nicht angegriffen werden darf, bis *n* aufgefüllt. — Es wird hierdurch eine zusammenhängende, leitende Schicht hergestellt, welche bis an das Diaphragma reicht.

Dieses direkte Anliegen der Elektroden an das Diaphragma will Bell noch durch andere Anordnungen erreichen können, so z. B. durch zwei enge Stahldrahtspiralen, zwischen welche der Asbestmantel eingeklemmt ist. In diesem Falle kann der innere Cylinder vollständig entfallen, während der äussere Cylinder lediglich als Gefässwand dient. Grundbedingung ist natürlich stets, dass die sich entwickelnden Gase leicht entweichen können.

Durch den mit *g* syphonartig verbundenen Trichter *i* wird der Elektrolyt eingegossen. Als solcher dient 15 prozentige Natronlauge. Der Elektrolyt wird so lange eingefüllt, bis er über den Rand von *r* tritt und längs des Asbestmantels in den Apparat läuft. Der Asbestmantel saugt dann den Elektrolyten durch Kapillarwirkung konstant nach. Im Rohr *h* kann man den Stand des Elektrolyten beobachten.

Fig. 13 zeigt einen Querschnitt durch die beiden Elektrodenkörper und das Diaphragma, während Fig. 14 eine abgeänderte, das Diaphragma und daher auch die Elektrodenfläche vergrössernde Anordnung angiebt.

Wenn auch der Gedanke, durch Einfüllung von Metallgranalien eine möglichst grosse Elektrodenfläche zu erzielen, ein ganz gesunder und richtiger ist, so darf man doch nicht ausser acht lassen, dass durch Verunreinigungen, die bei der Elektrolyse sich ausscheiden, durch Rostbildung u. s. w. eine Verschlammung der Elektroden und dadurch Störung des Betriebes kaum auszuschliessen sein dürfte.

Ausübung.

Es ist auch von diesem Apparate nicht bekannt geworden, dass er in der Praxis zur Anwendung gekommen wäre. Schon die ganze Konstruktion weist mehr auf blosse Laboratoriumsversuche hin, was schon die, gewöhnlich nur bei genau einzustellenden Instrumenten angewandten, drei Stellschrauben *F* beweisen dürften. — Diese haben wohl den Zweck, ein genau horizontales Einstellen der über *r* umgebogenen Diaphragmenkante zu ermöglichen.

Nach dem eben besprochenen Vorschlage Bells wandten sich die praktischen Elektrochemiker, welche sich mit der elektrolytischen Wasserzersetzung beschäftigten, anderen Konstruktionsprinzipien zu, die in späteren Teilen dieser Veröffentlichung besprochen werden sollen, während die Anwendung poröser Diaphragmen mehr in den Hintergrund trat.

Verfahren Schmidt 1899.

Erst im Jahre 1899 kam Dr. O. Schmidt wieder auf die Anwendung poröser Diaphragmen zurück und erhielt einen diesbezüglichen Apparat durch das D. R.-P. 111 131 vom 13. Juni 1899 geschützt.[1])

1) Beschreibungen in: Zeitschr. f. Elektrochemie 1900/01, 294. — Elektrochem. Zeitschr. 1900/01, 230.

Patent-anspruch.

Patentanspruch:

„Ein nach Art der Filterpresse gebauter, mehrzelliger Apparat zur Elektrolyse von Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass zum Zweck der Zurückführung des von den Gasen mitgerissenen Wassers in die entsprechenden Elektrodenräume die Gasaustrittskanäle je in ein mit dem Wasserkanal für die betreffenden Räume kommunizierendes Gefäss münden."

Be-schreibung.

Der Grundgedanke der **Schmidtschen** Erfindung besteht also in einem mehrzelligen Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Wasser,

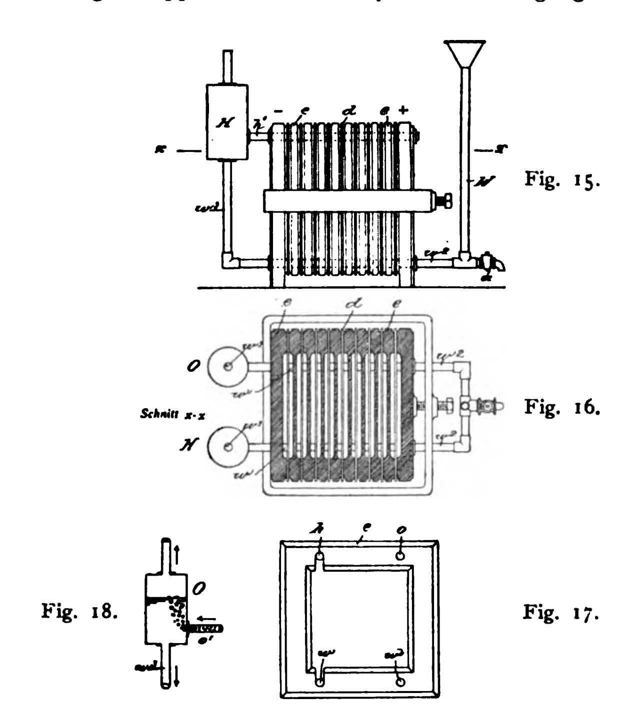


Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

der nach Art einer Filterpresse gebaut und dadurch gekennzeichnet ist, dass die durch die Gasentwicklung dem Wasser in der Richtung der Gasauslässe mitgeteilte, entsprechend lebhafte und zu reichlichem Wasseraustritt führende Strömung in eine rückkehrende, d. h. kreisende Zirkulation umgewandelt wird. Dies wird dadurch erreicht, dass jeder der beiden Gasauslässe in ein Gefäss, Gasscheider genannt, mündet, welches andererseits mit dem, die entsprechenden Zellen mit Wasser versorgenden Kanal kommuniziert. Indem so das mitgerissene Wasser unmittelbar abgefangen und denjenigen Räumen wieder zugeführt wird, aus denen es entwich, wird, abgesehen von einer erheblichen Ersparnis an dem

Elektrolyten, auch das im ausgetretenen Wasser enthaltene Gas in einfacher und dabei verlustloser Weise wiedergewonnen.

Der Apparat ist an den umstehenden Zeichnungen Fig. 15 bis 18 in einem Beispiel veranschaulicht, bei welchem die Elektroden auf Spannung geschaltet sind.

Fig. 15 zeigt den Apparat in einer Seitenansicht, Fig. 16 in einem wagrechten Schnitt, Fig. 17 giebt in der Vorderansicht einen der Rahmen von der Anodenseite gesehen, Fig. 18 einen senkrechten Mittenschnitt durch einen der Gasscheider (*o* für den Sauerstoff).

e sind die vermittelst ihrer verdickten Randteile aneinander gereihten, doppelpoligen Elektroden und *d* die zur Herstellung der Elektrodenräume zwischengeschaltcten Diaphragmen, deren zwischen die Elektrodenränder eingeklemmten Randteile zugleich die Elektroden gegeneinander isolieren.

Jede Platte *e* ist oben und unten im verdickten Randteile je von zwei Bohrungen *h o* und $w\,w^1$ (Fig. 17) durchbrochen, so dass der Apparat oben und unten von zwei Kanälen durchzogen wird, von denen die unteren zur Speisung der Elektrodenräume mit Wasser, die oberen zur Abführung der entwickelten Gase dienen, indem *w* und *h* je mit den Kathodenräumen, w^1 und *o* je mit den Anodenräumen in Verbindung stehen.

Die beiden Wasserkanäle *w* und w^1 stehen an einem Ende des Apparates durch Rohre $w^2\,w^2$ mit einem gemeinsamen Wasserzulauf *W*, und am entgegengesetzten Ende die beiden Gaskanäle *h* und *o* durch Rohre h^1 und o^1 (letzteres in Fig. 15 durch ersteres verdeckt) je mit einem Gasscheider für Wasserstoff bezw. Sauerstoff in Verbindung, von denen *H* am Boden durch ein Fallrohr w^3 mit dem diesseitigen Ende des Wasserkanales *w o*, ebenso mit dem diesseitigen Ende des Wasserkanales w^1 kommuniziert. Die Gasausscheider bestehen aus aufrecht stehenden cylindrischen Gefässen mit Gasauslass in der Decke. Der Wasserzufluss wird zweckmässig durch *W* so geregelt, dass die Gasscheider bis über die Einmüdung der Gasrohre mit Wasser gefüllt sind. Die in die Gasscheider unter Mitreissen von Wasser einströmenden Gase trennen sich hier von diesem. Gleichzeitig sinkt Wasser aus jedem der Gasscheider durch das Fallrohr nach dem betreffenden Wasserkanal. Der Ablasshahn *a* dient zum Entleeren des Apparates.

Schmidt hat also die von Latchinoff für die elektrolytische Wasserzersetzung zuerst angeregte bipolare Schaltung wieder aufgegriffen und durch den filterpressenähnlichen Aufbau technisch anwendbar gemacht. Dadurch ist natürlich auch der Vorteil geringeren Platzbedarfes,

sowie von Ersparnissen in Bezug auf Isolationen, Drahtverbindungen und Gasableitungsrohren gegeben.

Ausführungsform.

Eine Gesamtansicht eines Schmidtschen Elektrolyseurs zeigt **Fig. 19.**

Bei der praktischen Ausführung verwendet Schmidt als Diaphragmen Asbesttücher, welche an den Rändern behufs leichterer Abdichtung gummiert sind. Als Elektrolyt wird abweichend von den

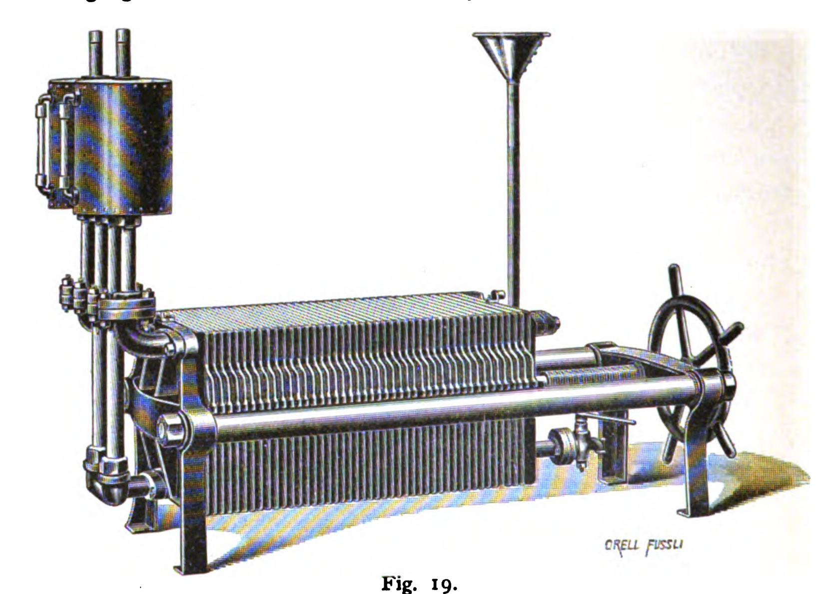


Fig. 19.

anderen Konstrukteuren, welche Ätznatron verwenden, eine schwache Lösung von Pottasche gebraucht. Das zersetzte Wasser wird durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt.

Die Schmidtsche Anordnung erlaubt auch ein Ableiten der Gase unter Druck bis zu einem Meter Wassersäule.

Eine Reinigung der Apparate soll bei ununterbrochenem Betriebe ca. alle 6 Wochen erforderlich sein.

Ausbeute.

Die angewandte Betriebsspannung beträgt rund 2,5 Volt, so dass bei der nahezu theoretischen Stromausbeute eine Energieausbeute von rund 54 % erreicht wird.[1])

Reinheit der Gase.

Die Reinheit der Gase ist eine für technische Zwecke genügende, indem der Sauerstoff durchschnittlich 97prozentig, der Rest ist Wasserstoff mit geringen Mengen Kohlenoxyd, der Wasserstoff 99prozentig mit

1) Schmidt, Vortrag bei der Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Zürich 1900.

1 % Sauerstoff entweicht. Der geringe Kohlenoxydgehalt im Sauerstoff rührt von geringfügiger Oxydation der Gummiimprägnierung an den Rändern der Asbesttücher her.

Wird für spezielle Verwendungsarten eine noch grössere Reinheit der Gase verlangt, z. B. bei Sauerstoff für medizinische Zwecke, so können die Gase durch glühende Porzellanrohre geleitet werden. — Neuerer Zeit verwendet Schmidt für diesen Zweck[1]) mit platiniertem Asbest gefüllte Rohre, welche sich in einem auf 100° erhitzten Wasserbade befinden. Das Wasserbad wird direkt mit Wasserstoff geheizt. Der Sauerstoff wird dann noch durch Kalkmilch geleitet.

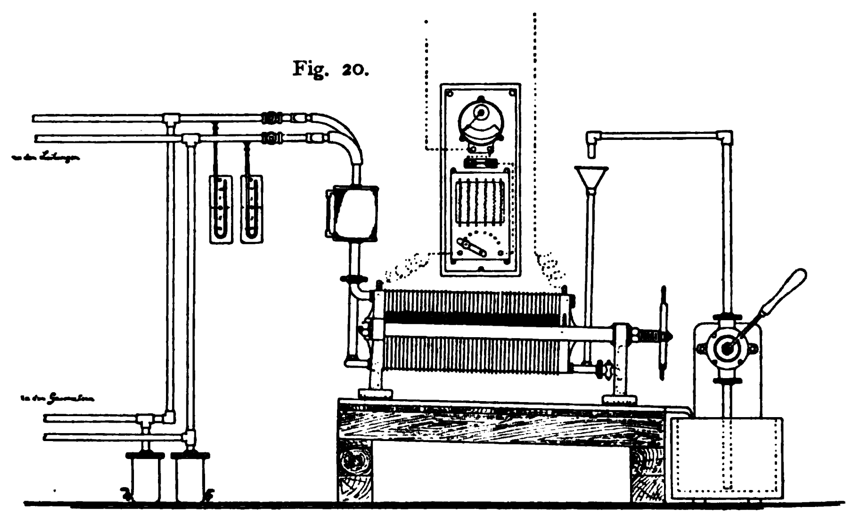
Die durch eine derartige Behandlung erzielte Reinheit des Sauerstoffs ist eine sehr grosse. So enthielt z. B. Medizinalsauerstoff des Sauerstoff- und Wasserstoffwerkes Luzern nach einer Analyse des Kantonschemikers Dr. Schumacher-Kopp 99,985 % Sauerstoff, nach einer Analyse des Berggewerkschaftlichen Laboratoriums Bochum 99,8 % Sauerstoff, 0,1 % Kohlensäure und 0,1 % Stickstoff.[1])

Apparatentyps.

Behufs leichter Anpassung an bestehende Lichtleitungen mit Gleichstrom baut Schmidt zwei Serien von Apparatentyps für die gebräuchlichsten Lichtspannungen von 65 und 110 Volt.

Die betreffenden Normalgrössen sind in Tabelle III u. IV angegeben.

Fig. 20.



Anordnung einer Anlage.

Anordnung.

Fig. 20 zeigt die Anordnung einer Schmidtschen Wasserzersetzungsanlage. Die Stromleitung führt über ein kleines Schaltbrett, welches

1) Direkte Mitteilung an den Verfasser.

Tabelle III. Für 65 Volt.

Anzahl Kammern	Bezeichnung	Ampère	Kw.	Pro St. l H	Pro St. l O	Pro 24 St. cbm H	Pro 24 St. cbm O	Inhalt in l ca.	Rohre in Zoll engl.	Gewicht in kg
26	B 15	15	0,975	163	81	3,90	1,95	60	3/4	500
	B 30	30	1,950	325	162	7,82	3,91	120	1	1750
	B 60	60	3,900	650	325	15,64	7,82	250	1 1/4	2700
	B 100	100	6,500	1085	542	25,92	12,96	400	1 1/2	5300
	B 150	150	9,750	1630	815	39,10	19,55	750	1 3/4	10000

Tabelle IV. Für 110 Volt.

Anzahl Kammern	Bezeichnung	Ampère	Kw.	Pro St. l H	Pro St. l O	Pro 24 St. cbm H	Pro 24 St. cbm O	Inhalt in l ca.	Rohre in Zoll engl.	Gewicht in kg
44	B 15	15	1,65	275	137	6,6	3,3	100	3/4	700
	B 30	30	3,30	550	275	13,2	6,6	200	1	2500
	B 60	60	6,60	1100	550	26,4	13,2	500	1 1/4	4200
	B 100	100	11,00	1850	925	44,4	22,2	800	1 1/2	7500
	B 150	150	16,50	2750	1375	66,0	33,0	1200	1 3/4	14000

mit Bleisicherung, Ampèremeter und einem kleinen, ausschaltbaren und regulierbaren Vorschaltwiderstand versehen ist.

Der Inhalt des Apparates kann in ein Bassin abgelassen werden, in welches auch das zum Nachfüllen bestimmte, destillierte Wasser eingetragen wird. — Das Füllen und Nachfüllen wird durch eine kleine Handpumpe besorgt.

An die Gasleitungen sind, bevor dieselben zu den Gasometern abzweigen, Druckmesser angeschlossen.

Betriebsvorschriften.

Über die Inbetriebsetzung und den Betrieb seiner Apparate hat Schmidt eine Zusammenstellung von Vorschriften herausgegeben, die hier wiedergegeben werden soll, da dieselbe, mit Ausnahme einiger mit der speziellen Apparatenkonstruktion zusammenhängenden Angaben, auch für die anderen Verfahren zur elektrolytischen Wasserzersetzung dienen kann.

a) Gasometer.

Die Gasometer sollen niemals in Räumen aufgestellt werden, in welchen gearbeitet wird oder welche als Durchgang für das Personal benutzt werden, und sind dieselben stets im Freien in angemessener Entfernung von bewohnten Räumen und Werkstätten zu errichten.

Am besten stehen die Gasometer ganz frei und ist durch eine entsprechende Umzäunung der Zutritt unberechtigter Personen zu verhindern.

Müssen in Gegenden, in welchen starke Winde oder Fröste auftreten, die Gasometer unter Dach gebracht werden, so ist dieses letztere so leicht wie möglich zu konstruieren und am besten mit Dachpappe zu bedecken. Die Seitenwände des Gebäudes können aus Mauerwerk bestehen.

Zum Beschweren der Glocken dürfen keine Steine, Metallmassen oder andere solide Körper Verwendung finden, vielmehr empfiehlt es sich, die Belastung mittels feinem Kies oder Wasser zu bewerkstelligen.

Die Gasometer sind so herzustellen, dass die Glocken, behufs Entleerung derselben, ganz im Bassin untergetaucht werden können.

b) Leitungen u. Wasserverschlüsse.

Die Leitungen können aus eisernen oder bleiernen Röhren bestehen. Das letztere Metall muss immer da Verwendung finden, wo ein Anfressen der Röhren durch Feuchtigkeit, Säure- oder andere Dämpfe zu befürchten ist.

Die Leitungen können wie Gasröhren sowohl an den Wänden von Gebäuden, durch die Luft oder im Boden verlegt werden, doch ist dafür Sorge zu tragen, dass an den tiefsten Punkten Töpfe mit Ablasshähnen zum Entfernen von Kondensationswasser angebracht werden.

Auf eine sorgfältige Dichtung derselben ist wegen des geringen Gewichtes und der grossen Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs besonders zu achten.

Die Anordnung der Leitungen ist unter allen Umständen so zu treffen, dass von der Gaserzeugungsanlage zwei Rohrstränge direkt zu den Gasometern führen. Nur an je einer Stelle dieser Leitungen ist das Abzweigrohr zu den Verbrauchsstellen anzuschliessen.

Kurz hinter der Abzweigstelle ist je ein Wasserverschluss in der Art einer Waschflasche anzubringen, um zu verhüten, dass bei einer etwaigen Entzündung des Gases in den Verbrauchsleitungen sich dieselbe auf den Inhalt der Gasometer überträgt.

Diese Wasserverschlüsse verhindern auch den Übertritt des Gases aus einem Gasometer in den anderen, wenn etwa aus Unvorsichtigkeit eine Verbindung der Verbrauchsleitungen stattgefunden hat und der Druck in den beiden Gasometern nicht der gleiche ist.

c) Mess- und Kontrollapparate.

Dicht hinter den Anschlüssen des Gaserzeugungsapparates an die Leitungen zu den Gasometern sind mittels Hähnen anzuschliessen:

a) Die Druckmesser. Dieselben bestehen aus U-förmig gebogenen Glasröhren, welche mit gefärbtem Wasser zur Hälfte gefüllt und auf einer in Millimeter geteilten Skala angebracht sind.

Es ist dafür zu sorgen, dass der Druck in den beiden Leitungen stets derselbe ist.

b) Der Kontrollapparat. Derselbe besteht aus zwei kleinen, dünnwandigen, gläsernen Waschflaschen mit metallenem Fuss. Die Ausströmungsöffnungen sind aus Metall und haben eine weite Bohrung; sie stehen einander sehr nahe gegenüber. Durch dieselben tritt stets eine kleine Menge Gas aus, welches entzündet wird.

Bei etwa eintretenden Mischungen findet eine Entzündung des Inhaltes der Flaschen statt und zeigt die Zertrümmerung derselben sofort die bestehende Gefahr an.

d) Hähne u. Dichtungen.

Die zu verwendenden Hähne sollen nur aus bestem Material (Bronze) bestehen und sorgfältigst eingeschliffen sein.

Es ist eine besondere Eigenschaft des reinen Sauerstoffs, dass er im feuchten Zustande die Metalle weit stärker und schneller angreift als Luft, und müssen die Hähne daher häufiger auf ihren Zustand geprüft werden, als sonst üblich.

Alle Dichtungen sind unter Vermeidung von Gummi oder sonstigen brennbaren Substanzen nur mittels Asbest herzustellen.

e) Gasdruck.

Der Gasdruck kann den gewünschten Verhältnissen entsprechend gewählt werden, doch ist zu berücksichtigen, dass er genügend gross ist, um den in den Wasserverschlüssen auftretenden Gegendruck zu überwinden.

Die Vorschrift, in beiden Leitungen gleichen Druck zu erhalten, ist nur dann gültig, wenn beide Gase benutzt werden. Wird ein Gas fortgelassen, so hält man der grösseren Sicherheit halber in der entsprechenden Leitung etwas geringeren Gasdruck.

f) Brenner.

Obschon es ohne weiteres möglich ist, die beiden Gase durch ein gewöhnliches, mit Hähnen versehenes T-Rohr gemischt in einem Schlauche dem Lötrohre zuzuführen, so besteht doch darin eine gewisse Gefahr für das Zurückschlagen der Flamme, dass Knickungen des Schlauches eintreten können oder ein unbeabsichtigtes Darauftreten möglich ist.

Es empfiehlt sich daher, immer nur solche Lötrohre zu verwenden, bei welchen beide Gase in besonderen Schläuchen zum Mischhahn geleitet werden und dieser durch ein steifes Rohr mit der Lötspitze verbunden ist.

Um ein Zurückschlagen der Flammen mit Sicherheit zu verhindern, ist es erforderlich, dass der Gasstrom in der Lötspitze eine gewisse minimale Geschwindigkeit hat. Da nun der Gasdruck konstant ist, so müssen je nach der Grösse der zu verwendenden Flammen die Lötspitzen verschiedene Öffnungen besitzen.

Das Zwischenschalten von Röhren mit Drahtsieben bietet keinen sicheren Schutz, da die Siebe in vielen Fällen von der Flamme durchschlagen werden.

Der Gasdruck wird so gewählt, dass er für den grössten Brenner noch genügend stark ist. Für eine Bohrung der Lötspitze von 1 mm Durchmesser muss der Gasdruck mindestens 200 mm Wassersäule betragen.

Das Ingangsetzen der Brenner hat immer nur so zu geschehen, dass der Wasserstoffhahn zuerst geöffnet und das Gas entzündet wird; erst dann öffnet man vorsichtig den Sauerstoffhahn, bis zur Erzielung der gewünschten Mischung. Beim Löschen ist umgekehrt zu verfahren, weil sonst die Flamme sehr gerne zurückschlägt. Sehr zu empfehlen sind Mischhähne, welche ein durch eine Feder bewegtes Küken mit doppelter Bohrung besitzen; beim Öffnen und Schliessen findet der Durchlass der Gase in richtiger Reihenfolge statt.

g) Montage des Zersetzungsapparates.

Bei der Montage des Apparates ist besonders darauf acht zu geben, dass sämtliche Kanäle sauber ausgeputzt sind und sich keine Verunreinigungen in denselben befinden.

Die Diaphragmen sind mit besonderer Sorgfalt so einzusetzen, dass die mit Gummi belegte Seite den negativen Elektrodenflächen zugekehrt ist, also denen, an welchen sich das Wasserstoffgas entwickelt. Es ist darauf zu achten, dass keine Verschiebung der Löcher gegen die Bohrungen der Platten stattfindet, wodurch Verengungen der Kanäle entstehen würden.

Man kann sich durch Losschrauben der Ansatzstücke und Hindurchstecken einer passenden Stange die Arbeit erleichtern.

Man sorge dafür, dass der Apparat gut vom Erdboden isoliert ist und auch keine metallische Verbindung mit den Gasleitungen hat, ebenso ist zu untersuchen, ob die Isolationen am Apparate selbst in gutem Zustande sind.

h) Füllung.

Die Füllung des Apparates besteht aus einer ca. 10 prozentigen Lösung von reinster, raffinierter Pottasche in destilliertem Wasser, von 1 · 100 spezifischem Gewicht. Dieselbe darf keine bestimmbaren Mengen von Mineralsäuren und Chlor enthalten.

i) Inbetriebsetzung.

Bevor der Apparat gefüllt und angeschlossen wird, sind die Gasleitungen, Gasometer und Hähne in üblicher Weise auf ihre Dichtigkeit zu untersuchen. Die Gasometer sind ganz zu entleeren.

Nach dem Füllen des Apparates soll derselbe zunächst bei von den Gasleitungen abgezogenen Schläuchen eine kleine Zeit arbeiten, erst dann, wenn kein Schäumen der Lauge mehr eintritt, oder demselben abgeholfen ist, ist die Verbindung mit den Gasleitungen herzustellen.

Man hat nun darauf zu achten, dass keine zu grossen Druckunterschiede in den beiden Leitungen auftreten.

Nachdem an einer der nächstliegenden Stellen Gasproben entnommen sind und man sich von der Reinheit der Gase überzeugt hat (man verfährt hierbei am besten so, dass man das Gas mittels eines Gummischlauches in ein mit Wasser gefülltes und unter Wasser mündendes Reagensglas leitet, dieses mit dem Daumen verschliesst und der Öffnung einer Flamme nähert. Der Wasserstoff muss ruhig abbrennen und der Sauerstoff darf sich nicht entzünden), kann die Belastung der Gasometer bis zur gewöhnlichen Druckhöhe erfolgen.

k) Betrieb.

Damit die Kammern stets ganz mit Flüssigkeit gefüllt sind und die Ansammlung von Gasen in denselben verhindert wird, ist es unbedingt erforderlich, darauf zu achten, dass der Flüssigkeitsstand in den Gasabscheidern stets sichtbar bleibt.

Der Apparat zersetzt pro Kilowattstunde 134 ccm Wasser, welche nachgefüllt werden müssen.

Zum Nachfüllen darf nur destilliertes Wasser verwendet werden. Schäumt die Lauge anfänglich stark, so kann man etwas Petroleum in den Gasabscheider giessen.

Der Apparat ist alle vier Wochen auseinanderzunehmen und zu reinigen, die Flüssigkeit kann wieder verwendet werden.

Nimmt der Apparat zu viel oder zu wenig Strom an, so ist mit Hilfe eines Voltmeters die Spannung zwischen den einzelnen Elektroden zu kontrollieren. Zeigt eine Kammer keine oder nur geringe Spannung an, so ist durch metallische Teile ein Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden erfolgt; ist die Spannung aber aussergewöhnlich hoch, so hat eine ganze oder teilweise Entleerung der Kammer durch verstopfte Zu- oder Ableitungskanäle stattgefunden.

In beiden Fällen ist der Apparat auseinanderzunehmen und einer gründlichen Reinigung zu unterziehen.

Es ist zu empfehlen, dass der Apparat so wenig wie möglich ganz ausgeschaltet wird; zu Zeiten geringen Konsums sowie über Nacht lässt man ihn, wenn thunlich, mit ganz geringer Stärke weiter arbeiten.

Stellt es sich nach längerer Benutzung des Apparates ein, dass einzelne Elektrodenflächen, an denen sich der Sauerstoff entwickelt, eine starke Oxydschicht zeigen und die betreffenden Kammern keinen Strom mehr durchlassen, so kann man dadurch abhelfen, dass die Pole des Apparates gewechselt werden.

Diese Operation ist jedoch nur unter Beachtung der grössten Sorgfalt auszuführen und ist der Apparat nicht eher wieder an die zu verwechselnden Leitungen anzuschliessen, bis er ganz reine Gase liefert.

Die Anlagekosten einer Anlage seines Systems für eine tägliche Leistung von 33 cbm Sauerstoff und 66 cbm Wasserstoff pro 24 Stunden berechnet Schmidt[1]) in nachfolgender Weise:

Anlagekosten bei Verkauf komprimierter Gase.

Grundstück von ca. 1200 qm	1000	Mk.
Gebäude: Fabrik ca. 150 qm Shedbau	8000	„
Bureau und Wohnung, ca. 100 qm, einstöckig	12000	„
1 Dampfkessel, 30 qm mit Mauerwerk und Schornstein	5000	„
1 Dampfmaschine mit Fundament und Rohrleitungen	6500	„
1 Dynamo 16,5 Kw.	1650	„
1 Schaltbrett mit Apparaten	400	„
1 Wasserzersetzer für 16,5 Kw. Aufnahme	9600	„
Nebenteile, Rohr- und Drahtleitungen, Heizung und Beleuchtung	5000	„
1 Gasometer für 20 cbm Sauerstoff, montiert . . .	2400	„
1 „ „ 40 „ Wasserstoff, „ . . .	3500	„
1 Gaskompressor für 50 cbm Sauerstoff in 10 Stdn. .	2700	„
1 „ „ 100 „ Wasserstoff in 10 Stdn.	4000	„
Zubehör, Rohrleitungen, Abfüllvorrichtung u. s. w. . .	600	„
Transmission, Riemen	1000	„
Mobiliar	1500	„
Montage, Frachten, Verpackung für die Anlage . .	2000	„
1000 Gasflaschen à 40 Mk. im Durchschnitt . . .	40000	„
Unvorhergesehenes und Inbetriebsetzung	3150	„
Summa	110000	Mk.

Die Betriebskosten und die Rentabilität einer solchen Anlage berechnet Schmidt:[1])

Betriebskosten bei Verkauf komprimierter Gase.

Kraftbedarf: 25 PS. für die Wasserzersetzung
5 „ „ „ Kompression am Tage
30 PS. im ganzen.

Kohlen: 1,5 kg pro PS. und Stunde bei 300 Tagen à 24 Stunden = 330000 kg à 15 Mk. pro Tonne	5000	Mk.
1 Geschäftsleiter	4000	„
1 Beamter	2500	„
3 Maschinistenarbeiter	4200	„
Schmier-, Putz- u. Ersatzmaterial, Dynamobürsten u.s.w.	2000	„
Übertrag	17700	Mk.

1) Nach direkten Mitteilungen an den Verfasser.

	Übertrag	17700 Mk.
5 % Zinsen des Anlagekapitals		5500 „
10 % Amortisation		11000 „
Heizung, Beleuchtung, Wasser		600 „
Unvorhergesehenes und Reparaturen		1700 „
	Summe	36500 Mk.

Bei einem heutigen durchschnittlichen Verkaufspreis von 4 Mk. pro Kubikmeter Sauerstoff und 1,25 Mk. pro Kubikmeter Wasserstoff können pro Jahr bei 10 % Gasverlust erzeugt werden:

9000 cbm Sauerstoff à 4 Mk. . . . . . . =	36000 Mk.
18000 „ Wasserstoff à 1,25 „ . . . . =	22500 „
	58500 Mk.
ab 10 % für Vertreter rund	6000 „
	52500 Mk.
Hierzu Nutzen an Verkauf von Flaschen, Ventilen u.s.w.	1500 „
	54000 Mk.
Ab Betriebskosten	36500 „
Überschuss	17500 Mk.

entsprechend einer 16prozentigen Superdividende.

Es resultieren also bei obigen Annahmen, dass beide Gase in komprimiertem Zustande verkauft werden, Selbstkosten von 1,35 Mk. pro Kubikmeter, woraus zu ersehen ist, dass der Sauerstoff allein die Rentabilität der Anlage bedingt.

Bedeutend günstiger stellen sich natürlich die Zahlen bei der Annahme, dass die Gase an Ort und Stelle verbraucht werden, keine Kompressionsanlage infolgedessen nötig ist, der Kraftbedarf von einer bestehenden elektrischen Anlage abgenommen werden kann und infolge der Einfügung in einen bestehenden Betrieb kein eigenes Beamtenpersonal erforderlich ist.

Betriebskosten ohne Kompression

Es würden sich dann, die drei möglichen Fälle der Gasgewinnung getrennt behandelt, die Anlage- und Gestehungskosten, wobei wir für letztere wieder zwei extreme Fälle für den Kraftpreis mit 1 und 5 Pfg. pro Kilowattstunde berücksichtigen wollen, in nachstehender Weise ergeben:

a) für Knallgas,

a) Verwertung beider Gase, also Knallgasverwendung.

Die Anlagekosten ermässigen sich infolge geringeren Raumbedarfes, Wegfall der Kraft- und Stromanlagen, der Kompressoren, der Bureau- und Wohnungsgebäude mit Mobiliar und des Vorrates an Gasflaschen auf rund 28500 Mk.

Es betragen daher die jährlichen Betriebskosten bei einem Kraftpreis für die Kilowattstunde von

	1 Pfg.	5 Pfg.
16,5 Kw. × 24 St. × 360 Tage = 142 560 Kw.-St.	1425 Mk.	7125 Mk.
1 Arbeiter	1400 „	1400 „
Ersatzmaterial u. s. w.	1000 „	1000 „
5 % Zinsen des Anlagekapitals	1425 „	1425 „
10 % Amortisation	2850 „	2850 „
Heizung, Beleuchtung, Wasser, Reparaturen u. s. w.	400 „	400 „
Summe	8500 Mk.	14200 Mk.

Die gesamten Selbstkosten pro Kubikmeter Knallgas betragen daher bei 27000 cbm Jahresproduktion 31 bis 53 Pfg. pro Kubikmeter.

b) Verwertung des Sauerstoffs allein.

b) für Sauerstoff,

Gegenüber den Anlagekosten bei a) tritt eine Verminderung des Anlagekapitals um den Wasserstoffgasometer mit Zubehör ein, so dass das Anlagekapital rund 25000 Mk. beträgt.

An Betriebskosten erwachsen:

	1 Pfg.	5 Pfg.
Kraft	1425 Mk.	7125 Mk.
1 Arbeiter	1400 „	1400 „
Ersatzmaterial u. s. w.	1000 „	1000 „
5 % Zinsen	1250 „	1250 „
10 % Amortisation	2500 „	2500 „
Diverse	400 „	400 „
Summe	7975 Mk.	13675 Mk.

Die gesamten Selbstkosten pro Kubikmeter Sauerstoff betragen daher bei 9000 cbm pro Jahr 0,88 bis 1,52 Mk. pro Kubikmeter.

c) Verwertung des Wasserstoffs allein.

c) für Wasserstoff.

Gegenüber a) wird der Sauerstoffgasometer erspart, daher Anlagekosten rund 26000 Mk.

Die Betriebskosten bestehen aus:

	1 Pfg.	5 Pfg.
Kraft	1425 Mk.	7125 Mk.
1 Arbeiter	1400 „	1400 „
Ersatzmaterial u. s. w.	1000 „	1000 „
5 % Zinsen	1300 „	1300 „
10 % Amortisation	2600 „	2600 „
Diverse	400 „	400 „
Summe	8125 Mk.	13825 Mk.

Die gesamten Selbstkosten pro Kubikmeter Wasserstoff betragen daher bei 18000 cbm pro Jahr 45 bis 77 Pfg. pro Kubikmeter.

Ausübung.

Die Schmidtsche Anordnung eignet sich speziell für kleinere Betriebe, indem sie sich vorhandenen Gleichstromlichtanlagen leicht anpasst. Infolgedessen haben sich die Apparate speziell für Löthzwecke in Accumulatorenfabriken in relativ kurzer Zeit mehrfach Eingang verschafft. Derzeit sind folgende mit Schmidtschen Apparaten versehene Anlagen im Betrieb:

Tabelle V.

Nr.	Anlage	Eingerichtet	Volt	Ampère
1	Accumulatorenfabrik Oerlikon . . .	Juni 1898	65	15
2	Rheinisches Stahlwerk	März 1899	110	160
3	Henry Tudor, Rosport, Luxemburg .	Januar 1900	110	15
4	Soc. Espanola del Acc. Tudor, Zaragoza	März 1900	70	30
5	Elektroch. Institut des Polyt. Zürich .	Juli 1900	110	15
6	The Tudor Accum. Co., Ltd. Manchester	August 1900	70	60
7	Soc. française de l'Acc. Tudor, Lille .	September 1900	110	60
8	Société Tudor, Bruxelles	Januar 1901	110	30
9	Fabrik elektrochem. Produkte, Wetzikon	Mai 1901	220	30
10	Accumulat.-Fabr. Oerlikon, Erweiterung	Juni 1901	65	30
11	Soc. ital. pel Carburo di Calcio, Terni	September 1901	110	30

Die Fabrikation und den Vertrieb der Schmidtschen Wasserzersetzer hat die Maschinenfabrik Oerlikon übernommen.

b) mit vollen, nicht leitenden Scheidewänden.

α) für Unterrichts- und Laboratoriumszwecke.

Demonstrationsapparate zur elektrolytischen Wasserzersetzung mit vollen, nicht leitenden Scheidewänden werden unter getrennter Auffangung der entwickelten Gase insbesondere für Vorlesungszwecke benutzt, um an Hand derselben nachzuweisen, dass das Wasser aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff besteht.

Ritters Apparate.

Wie Ostwald[1]) treffend bemerkt, finden wir das „Urbild der noch heute verbreiteten Apparatenformen" in den vor über hundert Jahren von Ritter angegebenen Anordnungen[2]), von denen zwei des Vergleiches halber in den Figuren 21 und 22 wiedergegeben wird.

Auch bei dieser Gruppe von speziell für Vorlesungszwecke bestimmten Apparaten wird die Leitungsfähigkeit des zu zersetzenden Wassers durch Zusätze erhöht. Gewöhnlich wird mit einer 8—10 prozentigen verdünnten Schwefelsäure gearbeitet.

1) Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1890. 162.

2) Voigts Magazin für den neuesten Zustand der Naturkunde 2. 356, 1800.

Einen der einfachsten, jetzt noch gebräuchlichen Apparate stellt Fig. 23 dar.[1]) — Von den beiden, durch den Tubus des Gefässes *A*

Derzeitige Ausführungsformen.

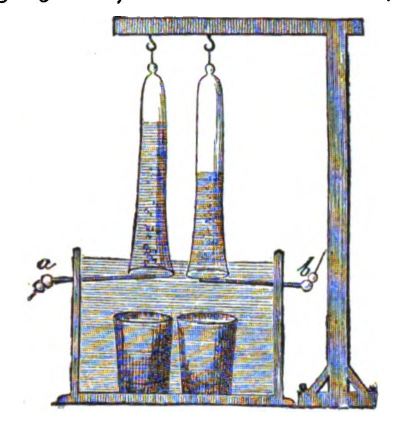


Fig. 21.

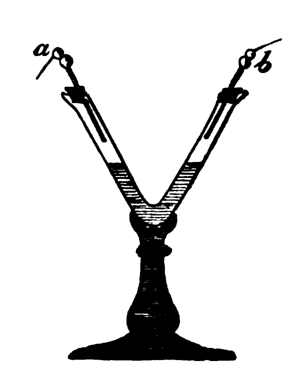


Fig. 22.

hindurchgehenden Platindrähten, die in dünne Platten endigen, steht der eine mit dem positiven, der andere mit dem negativen Pol einer galvanischen Batterie in Verbindung. Die entwickelten Gasmengen können an den, über die Elektrodenbleche gestülpten, graduierten Glasröhren abgelesen werden. Die Rohre sind natürlich vor Stromschluss mit dem Elektrolyten gefüllt. Da das Sauerstoffgas in dem Elektrolyten löslicher ist, als der Wasserstoff, und ferner am positiven Pole stets in geringer Menge Ozonbildung auftritt, so erhält man unter gewöhnlichen Umständen etwas weniger als 1 Vol. Sauerstoff auf 2 Vol. Wasserstoff. Bei Anwendung

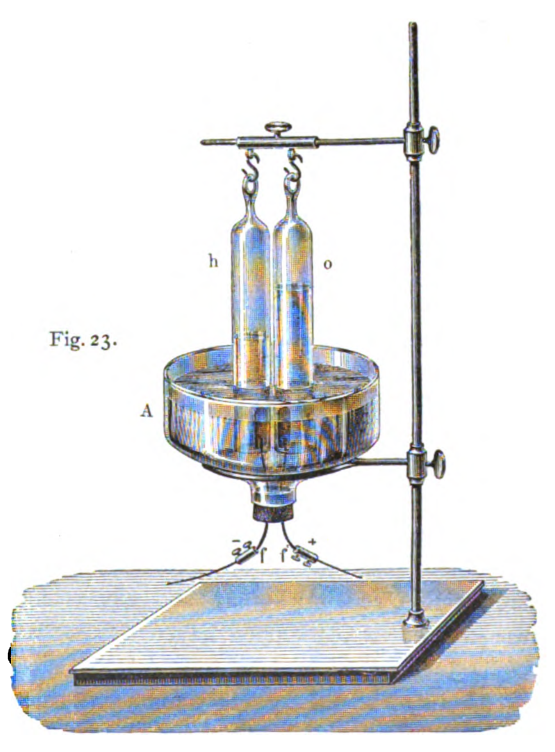


Fig. 23.

1) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, II, 1. 146.

von heissem Wasser wird die Bildung von Ozon zurückgedrängt und ein richtigeres Verhältnis zwischen den Gasvolumina erreicht.

Hofmanns Apparat

Die gebräuchlichsten Apparatenformen beruhen auf den von A. W. Hofmann beschriebenen Konstruktionen. Eine der neuesten Ausführungsformen ist die in Fig. 24 abgebildete.[1])

Der Apparat besteht aus einer U-Röhre zur Aufnahme des Elektrolyten (angesäuertes oder alkalisches Wasser). Die Schenkel derselben sind ziemlich lang und tragen oben Verschlusshähne. Im unteren Teile der Schenkel sind Platindrähte eingeschmolzen, welche die aus Platinblechen bestehenden Elektroden tragen. Die bei der Gasentwicklung verdrängte Flüssigkeit wird durch den Kautschukschlauch in ein verstellbares Sammelgefäss gedrückt. Lässt man den Strom einige Zeit einwirken, so kann man die Gasvolumina leicht ablesen und beim Ablassen der Gase aus den entsprechenden Hähnen dieselben unter Zuhilfenahme der charakteristischen Reaktionen nachweisen. Ebenso lässt sich die Anwesenheit des Ozons bei Verwendung sauren Wassers und bei gewöhnlicher Temperatur des Elektrolyten nachweisen.

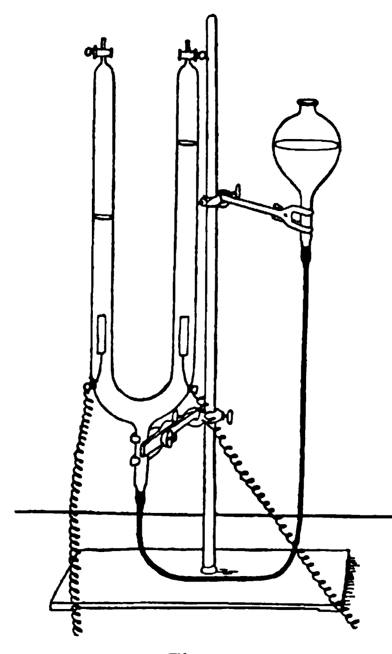


Fig. 24.

Die Apparate haben den Vorteil, dass man den Einfluss der Absorption durch ein längeres Arbeiten der Apparate vor dem Schliessen der Hähne vermeiden und behufs Vornahme der Reaktionen die Gase durch Heben des Vorratsgefässes zum beliebig schnellen Ausströmen bringen kann.

Eine Verbesserung der Hofmannschen Wasserzersetzungsapparate durch eine Überlaufsicherung und eingeschmolzene Platinelektroden mit auswechselbaren Glaskappen haben sich Geissler u. Co. in Berlin durch das D. G. M. 157840 vom 6. Juni 1901 schützen lassen.

Handelt es sich speziell darum, möglichst ozonreichen Sauerstoff für Vorlesungszwecke zu erhalten, so erhöht man die Konzentration der Schwefelsäure, indem man nur 5—6 Vol. Wasser auf 1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure nimmt. Die Stromdichte wird erhöht, indem man nicht Bleche, sondern

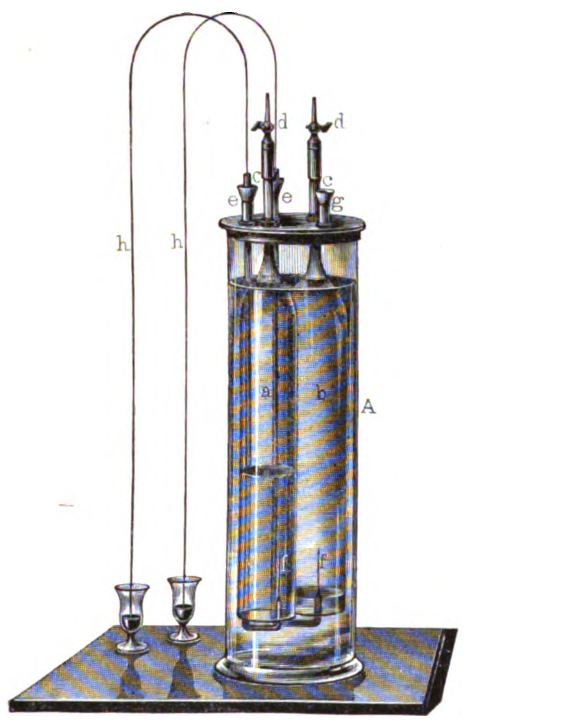
---

1) Ostwald: Grundlinien der anorganischen Chemie 1900. 145.

feine Drähte aus Platin oder Platiniridium als Elektroden anwendet. Endlich hält man die Temperatur des Elektrolyten möglichst niedrig. So erhielt z. B. Soret[1]) bei einer Temperatur von 5—6° C. 3% Ozon im Sauerstoff, bei Kühlung durch Eis und Kochsalz bis zu 6%.

Buffs Apparat.

Einen speziell für die Darstellung ozonreichen Sauerstoffs bestimmten Apparat hat Buff angegeben.[2]) Derselbe ist in Fig. 25 dargestellt und ohne weitere Erklärung verständlich.



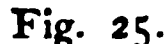


Fig. 25.

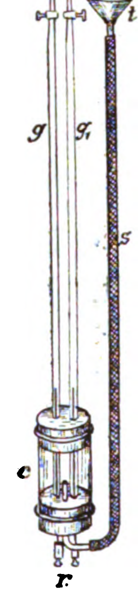


Fig. 26.

Rosenfelds Apparat.

Einen mit den einfachsten Mitteln zusammenstellbaren und in allen seinen Teilen leicht auswechselbaren Demonstrationsapparat von M. Rosenfeld zeigt Fig. 26.[3])

Derselbe besteht aus einem 7 cm hohen und 3 cm breiten Cylinder *c*, welcher mit zwei gut passenden Kautschukstopfen versehen ist, von denen der obere zwei 70 cm hohe und 1 cm breite Gassammelrohre mit Hähnen trägt. Der untere, mit drei Öffnungen versehene Pfropfen trägt die zwei

1) Poggendorfs Annalen.

2) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie II. 1. 84.

3) Zeitschr. phys. und chem. Unterr. 1900. **13.** 261. — Chem. Ztg. Repertorium 1900. **43.** 373.

Elektroden und ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *r*, über welches ein mit einem Trichter *t* versehener Kautschukschlauch *s* geschoben ist. Die Gassammelröhren, welche bei gleicher Höhe genau gleiches Volumen besitzen müssen, reichen fast bis zum unteren Stopfen herab, während das Röhrchen *r* 5 mm in das Innere des Cylinders hineinragt. Die Elektroden sind ca. 6 cm höher als der Cylinder. Der Apparat gestattet voltametrische Versuche in kürzester Zeit und mit schwachen Strömen auszuführen. Ein Erwärmen des Elektrolyten ist zweckmässig und kann durch Bestreichen der Rohre mit der Gasflamme erreicht werden.

Rebenstorffs Apparat

Rebenstorff[1]) hat angeregt, die Hofmannschen Wasserzersetzungsapparate auch als Voltameter zu verwenden. Es muss der Apparat dann, wie dies bei älteren Hofmannschen Anordnungen auch der Fall ist, den Fülltrichter nicht mittels eines Kautschukschlauches, sondern durch eine Glasröhre starr mit dem U-Rohre verbunden haben. An dem Trichterrohre sind dann zwei Marken anzubringen und wird die Zeit gemessen, innerhalb welcher die infolge der Gasentwicklung aus dem U-Rohre verdrängte Flüssigkeit in dem Trichterrohre von der unteren zur oberen Marke steigt. Die Lage der unteren Marke ist beliebig. Die obere Marke soll so angebracht sein, dass man bei Benutzung des Apparates als Voltameter nicht erst eine Umrechnung des Volumens des entwickelten Gases auf Normaldruck wegen des vorhandenen grösseren Druckes der Schwefelsäure vorzunehmen braucht. Dies wird dann der Fall sein, wenn die obere Marke annähernd in der Höhe des ersten Drittels des Niveauunterschiedes der bei unterbrochener Elektrolyse verbleibenden Flüssigkeitsschichten angebracht wird. Sind die beiden Marken in geeigneter Weise festgelegt, so ist das Gesamtvolumen der während des Ansteigens der Flüssigkeit von der unteren zur oberen Marke sich entwickelnden Gasmengen zu bestimmen. Das durch mehrmalige Messung gefundene Volumen wird auf 0° C. und den Normalbarometerstand unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes reduziert.

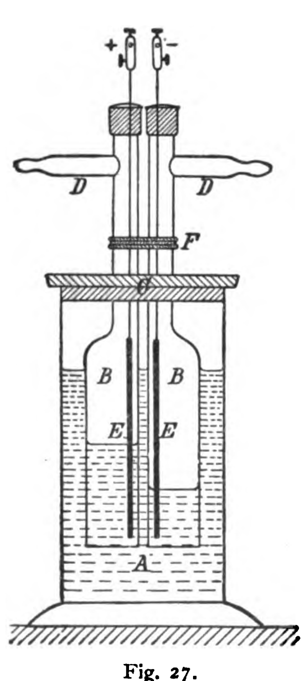


Fig. 27.

1) Zeitschr. phys. und chem. Unterr. 1900. **13.** 332. — Chem. Ztg. Repertorium 1900. **43.** 373.

Habermanns Apparat.

Habermann[1]) schlägt vor, die Glocken bei den in Rede stehenden Vorlesungsapparaten nach Fig. 27 von halbkreisförmigem Querschnitt herzustellen, um dadurch den Abstand der beiden Elektroden möglichst zu vermindern. Er erhält bei dieser Anordnung schon mit einer 50 elementigen Thermosäule eine sehr kräftige Wasserzersetzung, insbesondere wenn die Elektroden bis nahe an den unteren Rand der Gasglocken reichen. Die Glocken *B* sind in dem Standglas *A* und mit dem Kork *C* derart eingesetzt, dass die ebenen Wände derselben sich fast berühren. Die Glocken setzen sich oben in runde Röhrenansätze fort und tragen Schlauchansätze *DD'*. Die Glocken sind bei *F* durch ein flaches Korkstückchen und Bindfaden fest verbunden.

Verwendet man bei der Elektrolyse angesäuerten Wassers Palladiumkathoden, so absorbieren dieselben nach Graham[2]) ganz bedeutende Wasserstoffmengen und zwar bei Drahtkathoden über viermal so viel als bei Blechkathoden. Die stark reduzierenden Eigenschaften dieses occludierten Wasserstoffes haben Gladstone und Tribe untersucht.

β) Für technische Zwecke.

Der Grundgedanke, welcher den Vorlesungsapparaten für die Demonstration der elektrolytischen Wasserzersetzung zu Grunde liegt, also die Anwendung von Glocken aus nichtleitendem Material, welche über die Elektroden gestülpt werden, ist auch für technische Apparate von einigen Erfindern aufgegriffen worden, ohne dass derartige Apparate bisher in der Praxis in ausgedehnterem Maasse Fuss gefasst hätten.

Verfahren Ascherl 1894.

Am 9. November 1894 wurde E. Ascherl mit der Priorität vom 26. September 1894 ein österreichisches Privilegium Nr. 44/5862 auf einen „Apparat zur Wasserzersetzung mittels Dynamoströmen und zur Absaugung der entwickelten Gase“ erteilt.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

1. „Ein Apparat zur Wasserzersetzung mittels Dynamoströmen, gekennzeichnet durch isolierte Zersetzungsgefässe *a* mit je zwei Gasglocken *bb'*, unter welchen Metalldrahtbürsten *d*, die mit den bezüglichen Poldrähten der Dynamomaschine verbunden sind, von einer Welle in hin- und hergehende Bewegung versetzt werden, wobei die sich an den Bürsten bildenden, dadurch abgestossenen Gase aus den bezüglichen Glocken in Sammelrohre *g* und *h* abgeleitet werden.“

2. „In Verbindung mit dem unter 1. genannten Apparat eine Vorrichtung zum Absaugen der gebildeten Gase in Sammelbehälter, bestehend aus den in den Wasserbehältern *ll'* fest eingesetzten und mit denselben

1) Zeitschr. für ang. Chemie 1892. 323—328.

2) Compt. rend. 1869. 68. 101. — Pogg. Ann. 1869. 136, 317 und 1069.

kommunizierenden Kesseln *kk'*, welche einerseits mit den bezüglichen Sammelrohren *gh* und andererseits mit Gaspumpen in Verbindung stehen, so dass durch das Sinken des vorher bei Bethätigung der Pumpen in

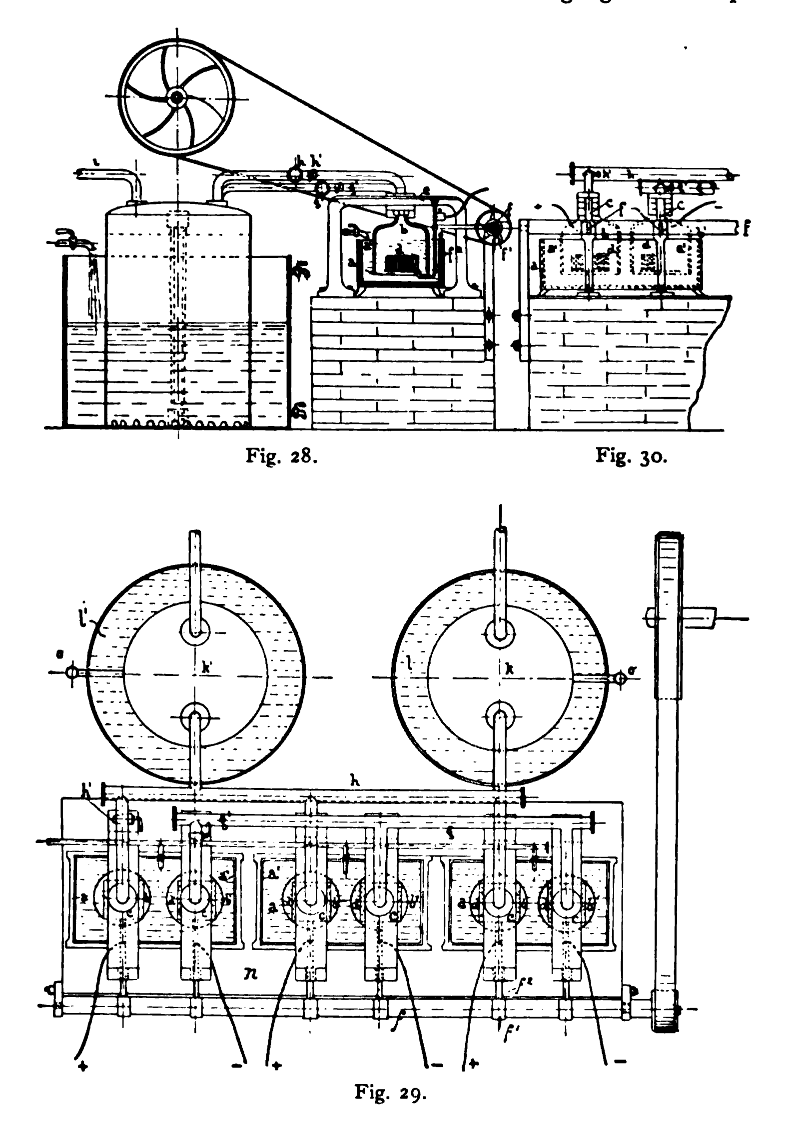


Fig. 28. Fig. 30.

Fig. 29.

die Kessel gehobenen Wassers eine Saugwirkung auf die Gefässe *a* ausgeübt wird."

Beschreibung.

In den beistehenden Zeichnungen stellt Fig. 28 den Apparat im Längsschnitt, Fig. 29 in der Draufsicht dar, während Fig. 30 eine Vorderansicht eines der Zersetzungsgefässe zeigt.

Der Wasserzersetzungsapparat besteht, wie ersichtlich, aus einer Anzahl von mit angesäuertem Wasser gefüllten Zersetzungsgefässen *a* aus Holz oder Metall, welche innen, behufs Isolierung, mit Glasplatten *a'* ausgelegt sind. In jedes dieser Gefässe tauchen zwei Glasglocken *b* und *b'*, die an den Ständern *c* befestigt sind und Bürsten *d* aus Silber- oder Platindraht überdecken, an welchen sich die bei der Zersetzung gebildeten Gasbläschen ansetzen. Um dieselben beständig von den Bürsten abzustossen und dadurch eine konstante Wirkung des Stromes und demgemäss eine schnellere Wasserzersetzung zu bewirken, sind die Bürsten an Hebeln *e* aus Hartgummi befestigt, welche an den Ständern *c* drehbar sind und mittels der auf exzentrischen Ausdrehungen f^1 einer beliebig angetriebenen Welle *f* sitzenden Zugstangen f^2 in rasche, hin- und hergehende Bewegung versetzt werden.

In die Hebel *e* sind starke Kupferdrähte eingezogen, welche mit den Metalldrahtbürsten verbunden sind und zur Stromleitung dienen, wobei der positive Pol der Dynamomaschine mit der einen Bürste unter der Glasglocke *b* und der negative Pol mit der zweiten unter der Glocke *b'* befindlichen Bürste verbunden ist.

Die Zersetzungsgefässe *a* sind auf eine isolierende Unterlage *n* (aus Asphalt) gestellt, um Stromverluste hintanzuhalten.

Sobald der Stromschluss hergestellt ist, findet sofort Wasserzersetzung statt; um den in den Glasglocken sich ansammelnden Sauerstoff und Wasserstoff getrennt zu erhalten, werden alle Glasglocken *b* mit einem Sammelrohr *h* und alle Glasglocken *b'* mit einem Sammelrohr *g* verbunden.

Diese Rohre sind mit Regulierhähnen *g' h'* versehen und führen in die Kessel *k* bezw. *k'*, welche in offene Wasserbehälter *l l'* fest eingesetzt sind, mit denen sie durch nahe an ihrem Boden angebrachte Öffnungen *m* in Verbindung stehen.

Die zur Gasabsaugung dienenden Kessel sind mit Standgläsern *o* armiert und durch Rohre *i* mit Gaspumpen in Verbindung gebracht, während die Behälter *l l'* mit Ein- und Ablasshähnen ausgestattet sind. Sollen die bei der Wasserzersetzung gebildeten und in den Glocken *b b'* der Zersetzungsgefässe *a* angesammelten Gase abgesaugt werden, so werden vorerst die Hähne *g' h'* geschlossen und die Kessel *k k'* mit den Gaspumpen in Verbindung gesetzt, welch letztere die bereits in den Kesseln vorhandenen Gase den Gasometern zuführen. Durch das Auspumpen der Kessel steigt das Wasser in denselben bis nahe an das obere Kesselende, worauf die Hähne *g' h'* entsprechend geöffnet werden.

Das dadurch zum Sinken gebrachte Wasser in den Kesseln übt eine Saugwirkung auf die Gase aus, welche durch die Sammelrohre *g* und *h* in die Kessel überströmen. Durch nahezu vollständiges Ablassen

des Absperrwassers mittels des unteren Ablasshahnes der Behälter *ll'* können die Kessel *kk'* vollständig mit Gas gefüllt werden, welches sodann durch die Gaspumpen in die Gasometer abgesaugt wird.

Nach Ansicht des Verfassers ist in der ganzen Anordnung kein neuer Erfindungsgedanke zu entdecken mit Ausnahme der Bewegung der Elektroden behufs Verminderung der Polarisation. Will man aber für letzteren Zweck schon mechanische Kraft verwenden, so wären jedenfalls andere Mittel zu finden, die das gleiche Ziel auf einfachere Weise erreichen. Die vorgeschlagene Anwendung von Silber als Elektrodenmaterial wäre bei saurem Elektrolyten überdies in der Praxis gar nicht durchführbar.

Ausübung.

Das Verfahren hat auch keine industrielle Anwendung gefunden. Mit Ausnahme einer Demonstrationsanlage in einer Glasfabrik in Böhmen [1]) kamen keine weiteren Einrichtungen zur Ausführung. Bei dem Verfahren war speziell die Ausnützung der Knallgasflamme ins Auge gefasst worden.

Das Verfahren der El. A.-G. vormals Schuckert & Co. in Nürnberg ist, trotzdem es mit Scheidewänden aus nichtleitendem Material arbeitet, im Absatze A. c. besprochen, da es in übriger Beziehung den Garutischen Apparaten am Nächsten kommt.

Verfahren Schoop 1900.

In diese Gruppe von Apparaten sind auch die in letzter Zeit aufgetauchten Konstruktionen M. U. Schoops einzureihen. Auf dieselben wurde das deutsche Gebrauchsmuster Nr. 141049 von 5. September 1900 mit folgendem Schutzanspruch erteilt:

Schutzanspruch.

„Elektrolytischer Wasserzersetzungsapparat, gekennzeichnet durch in einiger Entfernung vom Boden angeordnete und in je eine oben hermetisch abgeschlossene, unten perforierte Glas- oder Kaolinröhre eingesetzte, massive oder hohle Elektroden aus Blei oder Stahlblech."

Deutlicher ist das, was Schoop an seiner Anordnung für neu hält, aus dem Anspruche des österreichischen Patentes Nr. 1285 ex 1900 zu ersehen:

1. „Elektrolytischer Wasserzersetzungsapparat, bestehend aus einem als Anode fungierenden Elektrolytbehälter, dessen Boden durch eine denselben bedeckende isolierende Schicht von jeder Berührung mit dem Elektrolyt geschützt ist, und einer Anzahl von auf dieser isolierenden Schicht aufruhenden, röhrenförmigen Kathoden, deren jede von einer nahe an ihr unteres Ende reichenden, nach oben hin geschlossenen Glas- oder Kaolinröhre umgeben ist, wobei die genannten Kathoden sowohl an ihren unteren, freien, als auch ihren oberen, von den nicht leitenden Röhren umschlossenen Enden Öffnungen besitzen, durch welche der Elektrolyt frei cirkulieren, bezw. das zwischen den isolierenden Röhren

1) Zeitschrift f. Elektrot. Wien 1895, 551.

und den zugehörigen Kathodenröhren abgeschiedene Wasserstoffgas in das Innere der Kathodenröhre gelangen kann, um von hier mit dem im Innern dieser Röhren selbst abgeschiedenen Wasserstoff durch vorteilhaft mit Glaswolle beschickte Röhrenansätze und ein diese letzteren aufnehmendes, gemeinsames Sammelrohr hindurch in den Gasometer oder zur Verbrauchsstelle geleitet zu werden."

2. „Eine abgeänderte Ausführungsform des unter 1. gekennzeichneten Wasserzersetzungsapparates, bei welcher anstatt des Elektrolytbehälters in diesem letzteren angeordnete, den Kathoden analoge und wie diese von Glas- oder Kaolinröhren umschlossene Bleiröhren als Anoden dienen, welche das gesonderte Aufsammeln und Nutzbarmachen des abgeschiedenen Sauerstoffs in der unter 1. bezüglich des Wasserstoffes für die Kathoden angegebenen Weise ermöglichen."

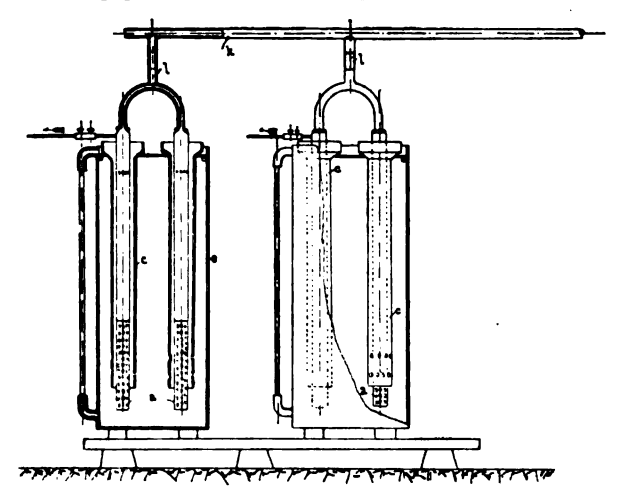


Fig. 31.

Ausführungsform.

Fig. 31 zeigt eine schematische Zeichnung eines Schoop-Zersetzers. Derselbe besteht aus zwei miteinander verbundenen Zersetzungszellen, deren jede vier Elektroden von paarweise verschiedener Polarität enthält.

Die röhrenförmigen Elektroden *a* sind in Erweiterungen der isolierenden Glas- bezw. Kaolinröhren *c* aufgehängt. Durch aufgegossene Masse aus isolierendem Material wird eine hermetische Abdichtung zwischen jeder Elektrode und der zugehörigen Röhre erzielt. Der untere Teil der Röhren *c* ist durchlocht.

Die Elektrodenrohre *a* sind an ihren unteren Hälften durchlöchert und innen mit feinem Bleidraht ausgefüllt, damit die Gasentwicklung an der Aussenseite sowohl als auch an der Innenseite des Mantels mit der gleichen Intensität vor sich gehe. Ausserdem befinden sich am oberen

Ende der Elektrodenrohre *a* einige Löcher für den Abzug der entwickelten Gase. Die Elektroden münden paarweise in ihr gemeinsames Sammelrohr *k*. Dieser Anschluss an das Sammelrohr geschieht durch Vermittelung eines mit Gewinde versehenen Zwischenrohres *l* aus Isolationsmaterial, damit die einzelnen Zersetzungszellen von einander isoliert sind.

Zweckmässig erhält jeder Kessel *e* ein Wasserstandsrohr zur Beobachtung des Säureniveaus.

Aus dem Vorstehenden ist zu ersehen, dass Schoop die in dem Patentanspruch 1. seines österreichischen Privilegiums beschriebene Konstruktion, nach welcher der als Anode dienende Elektrolytbehälter nur kathodisch geschaltete Elektrodenrohre enthält, während der Boden des Gefässes isoliert wird, nicht ausführt. Dieser Anordnung stünden auch mehrfache Bedenken entgegen. Abgesehen davon, dass die Ausnützung des Elektrodenmaterials, welche bei den Schoopschen Apparaten ohnedies keine günstige ist, durch diese Anordnung noch vermindert würde, bietet das Ausgiessen mit isolierenden Massen bei elektrolytischen Apparaten vielerlei Schwierigkeiten. Es ist einerseits schwer, ein isolierendes Material (Harze, feste Kohlenwasserstoffe etc.) zu finden, welches bei allen vorkommenden Temperaturen stets die gleiche Konsistenz besitzt. Entstehen aber einmal Risse in der Bodenschicht, so wird natürlich der Wasserstoff sauerstoffhaltig. Andererseits wäre bei der gewählten Anordnung gerade an der Begrenzung zwischen Isoliermasse und Anodengefäss die grösste Stromdichte. Es wären also Oxydationen der organischen Vergussmasse, wie sie auch bei den Schmidtschen Apparaten (an den Gummirändern der Asbestdiaphragmen) beobachtet wurden, und hiermit Verunreinigungen des Sauerstoffs unvermeidbar.

Eine Ansicht der ersten Versuchsanlage, mit welcher Schoop sein System im grösseren Maassstabe durchprobierte, zeigt Fig. 32.[1])

Schoop rühmt seinen Apparaten[2]) gegenüber den mit Diaphragmen arbeitenden Systemen eine grössere Betriebssicherheit und ideale Reinheit der Gase nach und wirft den Diaphragmenapparaten vor, dass, selbst bei nur geringen Undichtheiten in den Diaphragmen die Diffusion schon so weit gehen kann, dass der bereits Explosionsgefahr bedingende Gehalt von 6 % Sauerstoff im Wasserstoff erreicht werden kann. Dafür ist der Widerstand der Apparate[3]) höher als bei anderen Systemen.

Die Gase treten unter einem Druck von rund 1 m Wassersäule aus. Vor dem Eintritt in die Gasometer werden sie durch Kalkmilch

1) Nach eingesandter Originalphotographie.

2) Zeitschrift f. Elektrot. Wien 1900. **37**. 444. Eclairage électr. 1900. **XXI**. 50. Elektro-chem. Zeitschrift. 1900—01. **10**. 224.

3) Nach direkten Mitteilungen an den Verfasser.

behufs Neutralisation der mitgerissenen Säure geleitet. Ein Auseinandernehmen der Apparate soll nur nach mehreren Betriebsmonaten erforderlich sein. Eine Abnützung der Elektroden, für welche in erster Linie Hartblei vorgeschlagen wird, soll nicht eintreten.

Ausbeute.

Als Ausbeute giebt Schoop für seine Apparate 68 Liter Sauerstoff und 136 Liter Wasserstoff pro elektrische Pferdekraftstunde an. Da man wohl eine nahezu theoretische Stromausbeute annehmen kann, so würde sich aus dieser Angabe eine Betriebsspannung von rund $2\,{}^1/_4$ Volt berechnen. Da Schoop andererseits angiebt, dass bei Verwendung von

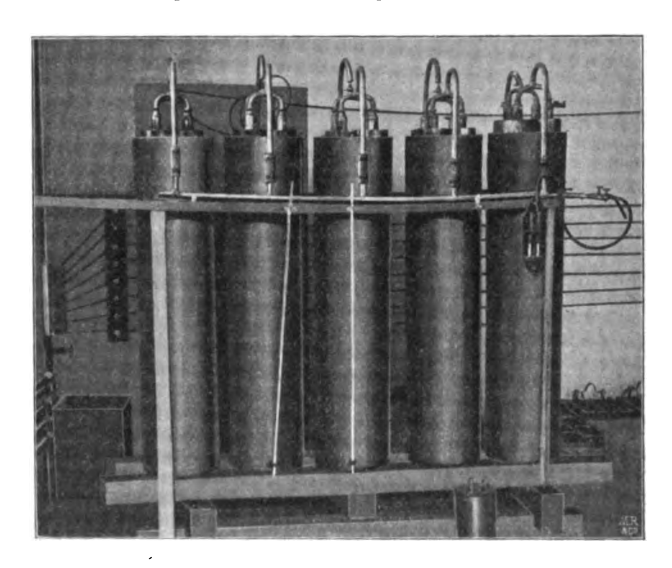


Fig. 32.

Bleielektroden mit saurem Elektrolyten je nach der Höhe der Stromdichte eine Gegen E. M. K. von 2,5 bis 3,5 Volt pro Apparat auftritt, so ist anzunehmen, dass die angeführten Ausbeutezahlen für Eisenelektroden mit alkalischem Elektrolyten gemeint sind, welche Arbeitsweise von Schoop auch als zulässig erklärt, jedoch als teurer in den Anlagekosten bezeichnet wird.

Betriebskosten.

Auf Grund dieser Angaben rechnen sich also für 3 cbm Gasgemisch 10,82 Kilowattstunden und bei einem Kraftpreis von 1 resp. 5 Pfg. pro Kilowattstunde an Kraftkosten für

1	cbm	Knallgas	3,6 — 18 Pfg.
1	„	Wasserstoff	5,4 — 27 „
1	„	Sauerstoff	10,8 — 54 „

bei Anwendung von Eisenelektroden.

Bei Anwendung von saurem Elektrolyten (Schwefelsäure vom spez. Gewichte 1,235) und Bleielektroden rechnet Schoop[1]) auf Grund der Betriebsdaten einer bestehenden Anlage eine Zellenspannung von 3,9 Volt bei kalter und 3,6 Volt bei erwärmter Säure. Es berechnen sich dann bei theoretischer Stromausbeute und ersterer Spannungsangabe 18,67 Kilowattstunden pro 3 cbm Gasgemisch. Es ergeben sich daher bei 1 — 5 Pfg. pro Kilowattstunde die Kraftkosten für

1 cbm	Knallgas	mit	6,2 — 31	Pfg.
1 „	Wasserstoff	„	9,3 — 46,5	„
1 „	Sauerstoff	„	18,6 — 93	„

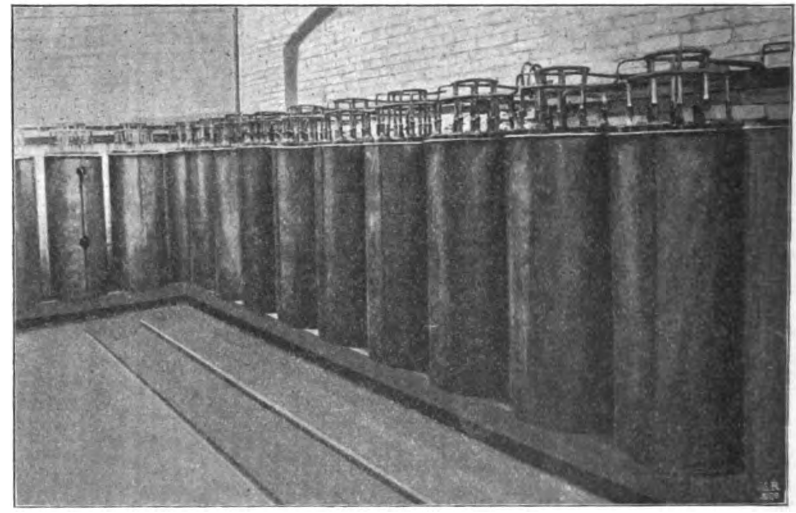


Fig. 33.

Ausübung.

Die Schoopschen Wasserzersetzungsapparate wurden in einer Probeanlage kleineren Umfanges von den Kölner Accumulatorenwerken G. Hagen in Kalk a. Rhein versucht, und errichtete diese Firma eine Anlage für eine tägliche Produktion von 15 — 20 cbm Wasserstoff und 7,5 — 10 cbm Sauerstoff. Die Anlage besteht aus 18 in Serie geschalteten Zersetzungsapparaten für je 150 — 200 A. Das Schaltbrett enthält: 1 Weston Ampèremeter bis 250 A., 1 Voltmeter, 1 Stromrichtungszeiger, 1 Schwachstromausschalter, 1 Signalklingel, 2 Wassermanometer. Den Strom liefert eine Nebenschlussdynamo von 200 A. und 65 Volt. Der Selbstkostenpreis der Anlage beträgt rund 5000 Mk. und sollen mit derselben gegenüber der früheren Darstellung des Wasserstoffs für Lötzwecke jährlich mindestens 7000 Mk. erspart werden. Fig. 33 zeigt einen Teil dieser Anlage.

1) Nach schriftlichen Mitteilungen an den Verfasser.

Die gleiche Firma hat auch den Bau Schoopscher Apparate für fremde Reflektanten übernommen.

Verfahren Hazard-Flamand 1898.

Wenn auch nicht ausschliesslich für die Elektrolyse von Wasser ins Auge gefasst, wäre doch in dieser Gruppe von Apparaten eine Anordnung von Hazard-Flamand zu erwähnen, welche durch das D. R. P. 106499 vom 12. Juni 1898 geschützt wurde.[1])

Ausführungsform.

Der Erfinder bezeichnet seine Konstruktion als ein „Flüssigkeitsverschluss-Diaphragma" für elektrolytische Apparate, besonders zur Elektrolyse des Wassers. Das Wesentliche des Diaphragmas, welches für elektrolytische Verfahren zur Gewinnung von Gasen im allgemeinen bestimmt ist und das Vermischen der mit den Gasen gesättigten Anoden- und Kathodenflüssigkeiten verhindern soll, ist aus den Figuren 34 u. 35 ersichtlich.

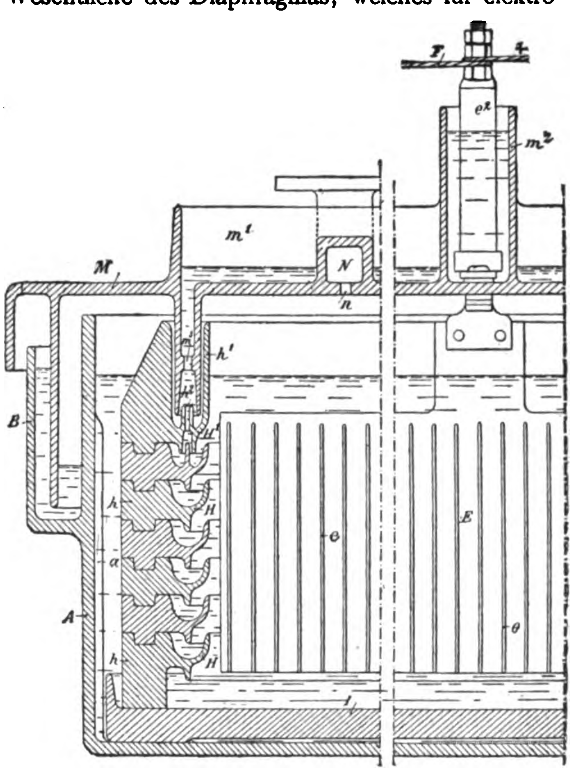


Fig. 34.

In dem Kasten *A*, der den negativen Pol bildet und mit Lamellen *a* behufs Vergrösserung der Elektrodenfläche versehen ist, sind Querwände a^1 angebracht, welche mit dem Kasten *A* in einem Stück gegossen sind und ebenfalls Vergrösserungsrippen a_2 aufweisen. Die tiefe Rinne *B* wird mit einer isolierenden Flüssigkeit gefüllt und nimmt den Deckelrand *M* auf. Letzterer ist durch die Ebonitklötze B_1 vom Elektrolytbehälter isoliert. Die Klemmschraube *D* dient zur Stromzuführung. In die durch die Querwände a^1 gebildeten Kammern ragen die ebenfalls mit Rippen *e* versehenen positiven Elektroden *E*. e^1 ist die Zuleitung, welche isoliert durch den Deckel geführt wird. Dieselbe ist in einer Glocke e^2 an-

1) Zeitschrift f. Elektroch. 1899—1900. 511.

geordnet und taucht in den cylindrischen Behälter m^2. Dieser ist mit dem Deckel aus einem Stück angefertigt und zum gasdichten Abschluss mit Paraffin ausgegossen. Die einzelnen positiven Leitungen werden natürlich parallel geschaltet. Die Anoden sind von Diaphragmen umgeben, welche aus länglichen Rinnen H von y-förmigem Querschnitt aus Ebonit, Porzellan, Glas u. s. w. bestehen. Die geraden Fortsätze dieser Ringe reichen nicht ganz bis zum Boden des nächst tieferliegenden Ringes. Um in dieser Lage gehalten zu werden, haben die Ringe an ihren Enden die Ansätze h (Fig. 34). Der unterste Ring ruht mit seinem seitlichen Fortsatz auf einer isolierenden Tasse I auf, welche verhindern soll, dass der am Gefässboden sich entwickelnde Wasserstoff in die Anodenkammern gelangt. Der oberste Ring H ist in eigentümlicher Weise ausgebildet zum Zwecke eines guten Verschlusses der Anodenzellen. In die hohe Rinne h^1 greift der Deckel M ebenfalls durch einen ringförmigen Ansatz m ein. Die Gase werden in zwei Kanälen N des Deckels gesammelt. Dieselben stehen durch entsprechende Bohrungen n mit den betreffenden Zellen in Verbindung. Von diesen Kanälen zweigen die Rohrleitungen ab. Durch die Rippen m^1 sind an dem Deckel Behälter gebildet, welche mit dem Innern des Zersetzungsgefässes kommunizieren und mit dem Elektrolyten gefüllt sind. Es wird hierdurch ein Gasaustritt während des Betriebes durch die Öffnungen h^2 und m^3 verhindert. Fällt aus Unachtsamkeit das Niveau in m^1, so treten die Gase durch m^3 ins Freie, ohne dass Mischung derselben im Innern des Apparates eintreten würde. Ebenso tritt keine Gasmischung ein, wenn durch Störungen in der Gasabfuhr der Innendruck steigt, indem dann die Gase, sobald das Niveau an dem unteren Rand der Glocke m angelangt ist, entweichen.

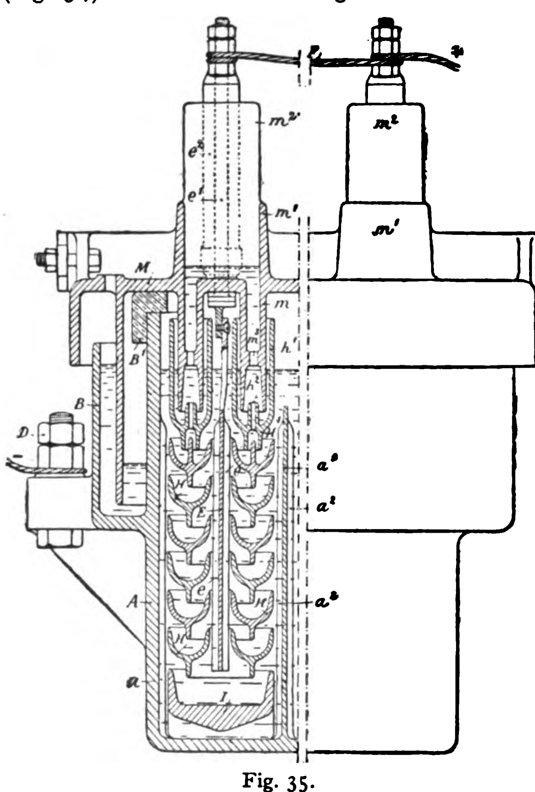


Fig. 35.

Von einer industriellen Verwertung dieser etwas komplizierten Anordnung ist nichts bekannt geworden. **Ausübung.**

Den gleichen Erfindungsgedanken finden wir in dem französischen Patent Nr. 280374 von P. J. F. Verney.[1]) **Verfahren Verney 1899.**

Dieser Apparat soll in erster Linie für die elektrolytische Wasserzersetzung dienen, soll aber auch die Zerlegung anderer Elektrolyte zum Zwecke der Gewinnung von Gasen zulassen.

Der Apparat besteht aus einem oben offenen Kasten aus Metall, welcher durch eine Reihe von Scheidewänden, die mit dem Aussenkasten in einem Stück gegossen sind, in eine Anzahl von Abteilungen geteilt wird. Der Aussenkasten sammt den Scheidewänden bildet den einen Pol. Als zweiter Pol dienen Bleche, welche in die Abteilungen des Kastens hineinragen. Um diese Bleche sind in die Länge gezogene isolierende Ringe von y-förmigem Querschnitt angeordnet, welche mit dem unteren Fortsatz in die rinnenförmigen Ausweitungen des nächst tiefer gelegenen Ringes hineinragen, ohne auf demselben jedoch aufzusitzen. Es soll hierdurch genügende Durchlässigkeit für den Strom erreicht werden bei vollständiger Trennung der Gase. **Ausführungsform.**

Es dürfte also nur eine Patentierung desselben Gegenstandes unter zwei verschiedenen Namen vorliegen.

Auch das Verneysche Verfahren hat, wenigstens so weit der Verfasser unterrichtet ist, keine Anwendung in der Praxis gefunden. **Ausübung.**

Die beiden zuletzt beschriebenen Anordnungen erinnern in gewissem Sinne an manche jalousieartige Diaphragmen, wie sie für die technische Elektrolyse der Chloralkalien mehrfach in Vorschlag gebracht wurden.

c) Mit vollen oder durchbrochenen, leitenden Scheidewänden.

Ein neues Prinzip wurde bezüglich der Ausführung elektrolytischer Wasserzersetzungsapparate von P. Garuti in die Technik eingeführt. In dem ersten Anspruche seines am 25. Juli 1892 eingerichteten D. R. P. verlangt Garuti den Patentschutz für folgende Neuerung: **Verfahren Garuti 1893.**

„Verfahren zur Elektrolyse, gekennzeichnet durch die Verwendung von metallischen, nicht völlig abschliessenden Scheidewänden zwischen den die beiden Elektroden enthaltenden Zellen, wobei die Nutzspannung so niedrig gewählt wird, dass an den Diaphragmen keine dauernde Zersetzung stattfindet, sondern der Strom hauptsächlich durch den neben den letzteren freibleibenden Spalt hindurchfliesst, zum Zweck, Zellen von grösserer Dichtigkeit, Festigkeit und Beständigkeit gegen die Einflüsse der Elektrolyse zu erhalten, als bei der Verwendung der bisher gebräuch- **Patentanspruch.**

1) L'Ind. électro-chim. III. (1899), 31.

lichen Materialien, und trotzdem die Gefahr einer Wiedervereinigung der Endprodukte (Knallgasbildung) vollständig auszuschliessen."

Über diesen prinzipiell neuen Gedankengang Garutis sind in italienischen Fachzeitschriften[1]) einige aufklärende Mitteilungen erschienen. Garuti behauptet, dass die bis zu seiner Erfindung angewandten Diaphragmen zu hohen Widerstand aufweisen, sich zu rasch verbrauchen und dadurch namhafte Erneuerungen bedingen. Er wirft selbst den besten Diaphragmen die Möglichkeit vor, zu einer teilweisen Vermischung der Gase, sowie zur Bildung von Niederschlägen in den Poren des Diaphragmas und dadurch zu Widerstandserhöhungen Veranlassung zu geben.

Prinzip. Thatsächlich hat vor Garuti niemand daran gedacht, bei der elektrolytischen Wasserzersetzung volle metallene Scheidewände in Gebrauch zu nehmen, da sich solche der Theorie nach bipolar schalten müssten, so dass an der der Anode zugekehrten Seite Wasserstoff, an der der Kathode zugekehrten Fläche Sauerstoff entweichen würde, ein Schaltungsprinzip, welches ja bei vielen elektrolytischen Verfahren praktisch angewendet wird. Man würde also auf beiden Seiten der Scheidewand Knallgasentwicklung erhalten, was ja gerade vermieden werden soll.

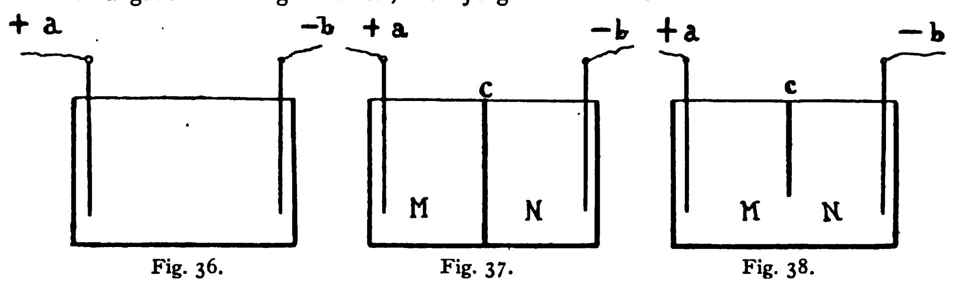


Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

Bringt man in ein mit angesäuertem Wasser gefülltes Gefäss (Fig. 36) zwei Elektroden und trennt dieselben durch eine metallene Scheidewand *c* (Fig. 37), so erhält man in der That zwei getrennte Zersetzungsräume und tritt die metallene Scheidewand als bipolare Elektrode auf, so dass an der der Anode zugekehrten Seite Wasserstoff, an der anderen Sauerstoff entweicht.

Da, wie bereits mehrfach erwähnt, die elektrolytische Zersetzungsspannung des Wassers rund 1,5 Volt beträgt, so wird ein solcher, mit einer metallenen Scheidewand versehener Apparat mindestens 3 Volt Arbeitsspannung beanspruchen, damit an beiden Flächen des Mittelleiters Gasentwicklung auftritt. Hebt man nun den Mittelleiter so, dass die Flüssigkeit durch einen mehr oder weniger hohen Spalt zwischen *M* und *N*, Fig. 38 in Verbindung steht und setzt man die Spannung entsprechend

1) L'Elettricità 1899. **37**, 502. — L'Ind. électo-chim. **III**. 113.

herunter, so tritt die Gasentwicklung lediglich an den Endelektroden und nicht an dem Mittelleiter auf. Derselbe wird in diesem Falle nur dann zur bipolaren Elektrode, wenn man über 3 Volt Spannung in Anwendung bringt. Die metallene Scheidewand nimmt also so lange an der Elektrolyse nicht teil, als die Spannung die für eine einzelne Zersetzungszelle erforderliche Höhe nicht wesentlich überschreitet.

Nach den neueren Mitteilungen Buffas[1]) gebührt die Priorität dieser Beobachtung dem Italiener Del Proposto, während Garuti gemeinschaftlich mit Pompili den Gedanken technisch durchkonstruierte und durch Entwicklung verschiedener Formen von Apparaten für die elektrolytische Zersetzung des Wassers industriell verwertete.

Nach dem an früherer Stelle wiedergegebenen ersten Anspruche der deutschen Patentanmeldung präzisiert Garuti die grundlegende Form seiner Apparate in nachstehender Weise:

Ausführungsform.

„Eine Ausführungsform des Apparates gekennzeichnet durch nach Art einer Gasometerglocke in den Elektrolyt eingetauchten, mit zwei Sammelkammern versehenen Behälter, welcher die Elektroden umschliesst, und an dessen Wandungen die metallenen Diaphragmen parallel zueinander hermetisch schliessend verlötet sind, zum Zweck, durch den hydrostatischen Druck die Abtrennung der entwickelten Gase von den Elektroden zu beschleunigen, den Gasen den für ihre Verwendung passenden Druck mitzuteilen und Undichtigkeiten sofort erkennbar zu machen."

Bei seinen ersten Apparaten verwendete Garuti sowohl zur Herstellung der Elektroden, als für die dieselben enthaltenden Gefässe, sowie endlich für die metallenen Scheidewände Blei als Rohmaterial.

Die Zeichnungen über den ersten Garutischen Apparat beziehen sich, soviel man aus den Patentbeschreibungen entnehmen kann, auf ein, dem deutschen Patentamte vorgelegtes Modell für 17 Ampère Stromaufnahme.

Der in den Fig. 39 bis 44 dargestellte Apparat besteht aus einem Holzkasten *A*, welcher mit Bleiblech *a* ausgekleidet ist. Dieser Kasten dient zur Aufnahme des Elektrolyten, sowie des elektrolytischen Apparates selbst und steht auf Isolatoren *M*. Bei Anwendung von Bleielektroden wird 12prozentige Schwefelsäure als Elektrolyt angewendet.

Der eigentliche elektrolytische Apparat bildet einen rechtwinkligen, unten offenen Kasten (Fig. 43), welcher durch Metalllamellen in lange, schmale Abteilungen *n* geteilt ist. Diese Lamellen bilden die metallischen Wände für die Trennung der Gase. In die dadurch gebildeten Kammern sind mittels hölzerner Kämme, Fig. 44, die Elektroden eingeführt, und

1) Bulletin de l'Associat. des Ing. Electr. 1900. **11**, 305.

dienen diese Kämme gleichzeitig zur Isolation der Elektroden voneinander und von den metallenen Scheidewänden. Die Anordnung der Elektroden, ihre Verbindung mit der gemeinschaftlichen Stromzuführung, sowie die Stellung der Scheidewände ist am besten aus dem in Fig. 40 wiedergegebenen horizontalen Schnitt durch den Apparat zu ersehen, in welchem *n* die Metalldiaphragmen, *c C* den einen, *b* die Enden des zweiten Poles bezeichnet.

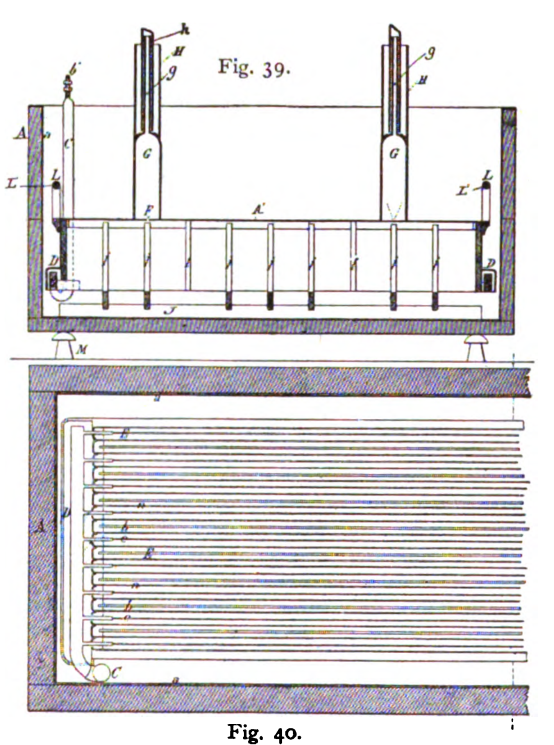
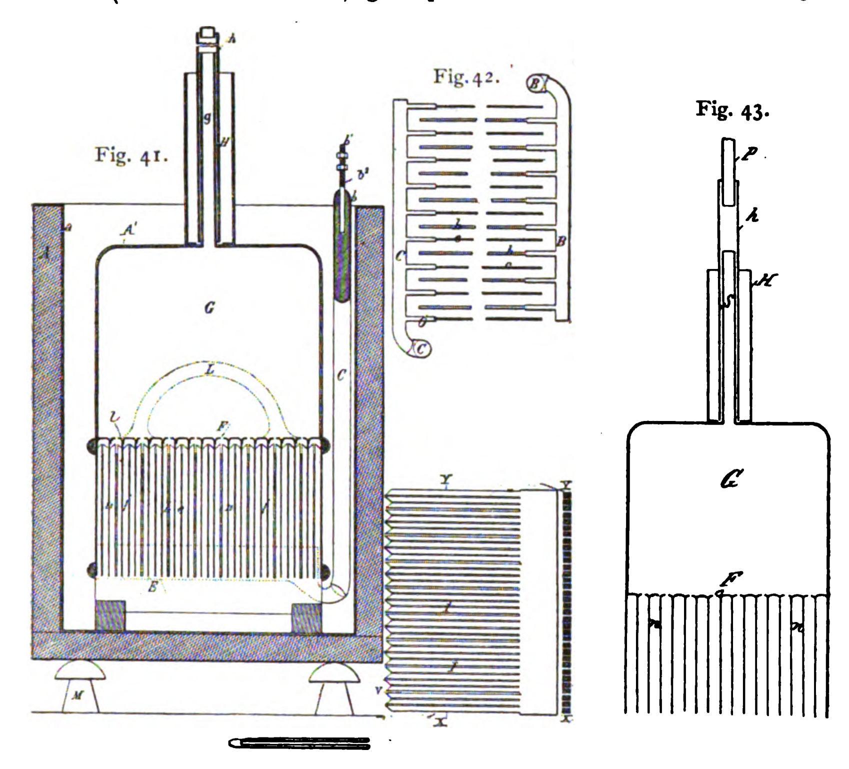


Fig. 40.

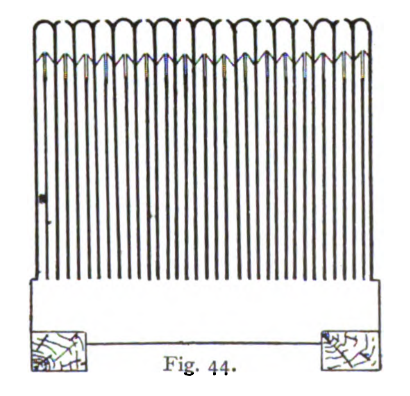
Die Elektrodenentfernung beträgt 10 bis 20 mm, die Höhe der Elektroden ca. 140 mm. Infolge der eintretenden Superoxydbildung werden die Anoden stärker als die Kathoden genommen und zwar erstere ca. 3, letztere ca. 1 mm.

Durch gabelförmige Holzteile, welche auf den Elektroden reiten, wird verhindert, dass dieselben mit dem gemeinschaftlichen Boden des umgestülpten Diaphragmenkastens in Berührung kommen. Ähnliche, kanellierte Holzteile isolieren die Elektroden seitlich von den Stirnflächen des Behälters. Ebenso sind natürlich die Kontaktflügel *O*, Fig. 42, welche die einzelnen gleichpoligen Elektroden parallel schalten, von den Stirnseiten des Diaphragmenkastens entsprechend zu isolieren. Es lassen sich daher, wenn die isolierenden Teile entfernt sind, die beiden Elektrodensysteme seitlich aus dem Diaphragmenkasten leicht herausschieben. An die Klemmschrauben *b' b''* (Fig. 41) wird die Zuleitung angeschlossen. Die durch die Diaphragmen gebildeten Räume sind abwechselnd durchlocht und münden deren Öffnungen in zwei parallel angeordnete Gaskammern *G* (Fig. 41 und 43). Die Höhe dieser Kammern, welche gleichzeitig als Druckregulatoren zu dienen haben, muss nach dem gewünschten Drucke geändert werden. Aus diesen Kammern treten die Gase durch Bleirohre *S* aus. Über

diese Ableitungsrohre sind etwas weitere Rohre *h* aus isolierendem Material (Porzellan oder Glas) gestülpt und an diese erst das Leitungs-



netz *P* angeschlossen, um auf diese Weise letzteres von dem Apparate elektrisch zu isolieren. Ein ebenfalls an die Gaskammer angelötetes Bleirohr *H* ermöglicht es, durch zwischen *H* und *S* eingefülltes Wasser einen gasdichten Verschluss zu erreichen.


Fig. 44.

Das ganze System von Elektroden und Scheidewänden ruht auf zwei ca. 6 cm hohen Holzleisten auf, um dadurch Kurzschlüsse infolge herabfallender Superoxydteile und Verstopfungen durch Niederschläge aus dem Elektrolyten zu verhindern. Zwei eiserne, mit Blei umkleidete Handgriffe *L* (Fig. 41) ermöglichen es, das ganze System aus dem Kasten zu heben. Als Stromdichte werden 2 Ampère pro □dcm als günstig für verdünnte Schwefelsäure von der vorstehend angegebenen Konzentration bezeichnet.

Varianten des Apparates.

In der deutschen Patentschrift beschreibt dann Garuti noch eine modifizierte Form seines Apparates, welche eine für industrielle Zwecke genügende Trennung der Gase ermöglicht. Dieselbe ist in den Figuren 45 und 46 dargestellt.

Der wesentlichste Unterschied dieser Modifikation gegenüber dem vorstehend beschriebenen Apparate besteht in einer Vergrösserung der Elektrodendistanz auf ca. 30 mm und einer Änderung in der Form der Scheidewände. Letztere gehen nicht durch den ganzen Apparat in gleicher Höhe, sondern verjüngen sich gegen die Mitte des Apparates, so dass die

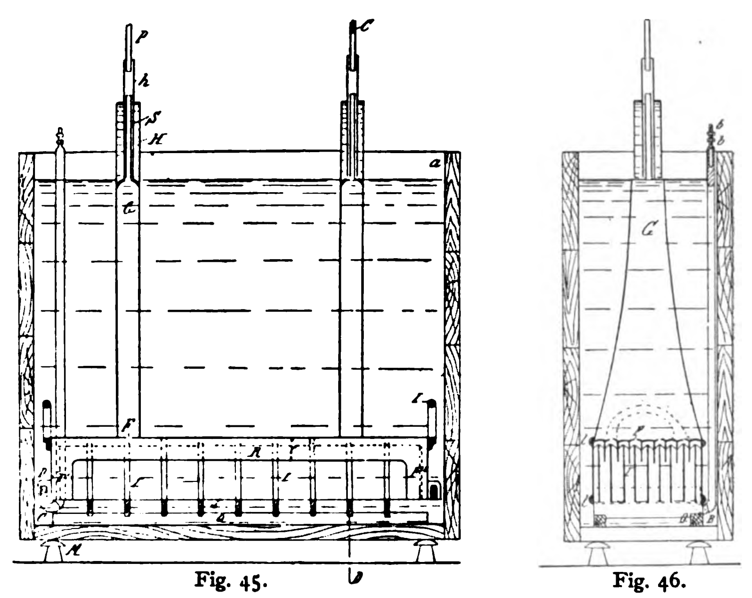


Fig. 45. Fig. 46.

wirksame Elektrodenfläche vergrössert wird. Dadurch ist natürlich eine grössere Gefahr für eine Knallgasbildung gegeben, welchem Umstande einerseits durch die obenerwähnte grössere Elektrodenentfernung, andererseits durch einen höheren Wasserdruck Rechnung getragen wird. Die Kammer *G* wird daher entsprechend erhöht. Bei dieser Anordnung erreicht Garuti bei gleicher Betriebsspannung wie bei dem auf Seite 54—55 beschriebenen Typ eine Stromdichte von 4 Ampère pro □dcm.

Durch die Erprobung der Garutischen Zersetzer in der Praxis und infolge der hierbei gesammelten Erfahrungen wurde die Einführung verschiedener Änderungen an den Apparaten erforderlich.

Nach den in den Fachzeitschriften der letzten Jahre enthaltenen Mitteilungen[1]) liess Garuti die Anwendung des Bleis als Rohmaterial

1) L'Elettricità 1899. **37**, 502. — L'Ind. électro-chim. 1899. **11**, 113.

für die Elektroden und Scheidewände fallen. Diese Änderung ist wohl auf die zu sehr störende Superoxydbildung zurückzuführen und zum grossen Teile wohl auch auf die geringe Festigkeit des Bleis, welche sich beim Garutischen Apparat mit seinen vielen, sehr schmalen Kammern

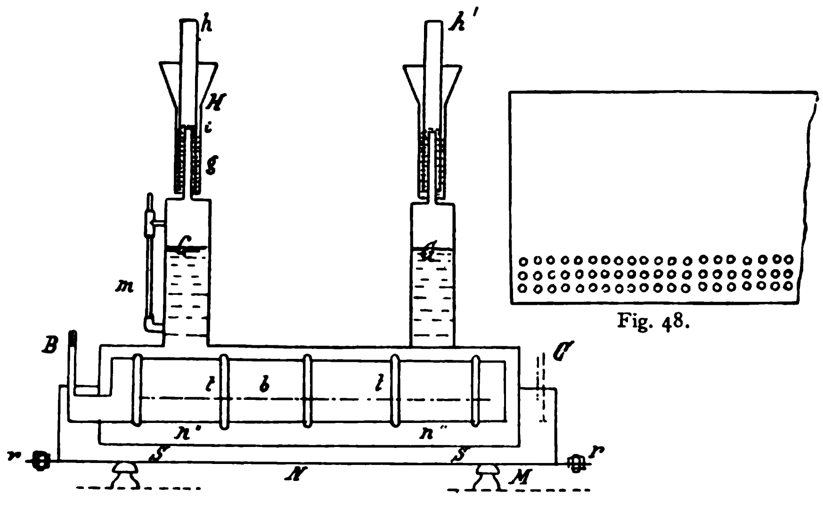


Fig. 48.

Fig. 47.

besonders bezüglich Durchbiegung und Kurzschlüsse sehr unangenehm fühlbar machen musste. Garuti griff also, wie andere Erfinder vor ihm, zur Anwendung des Eisens. Dies erforderte natürlich auch eine

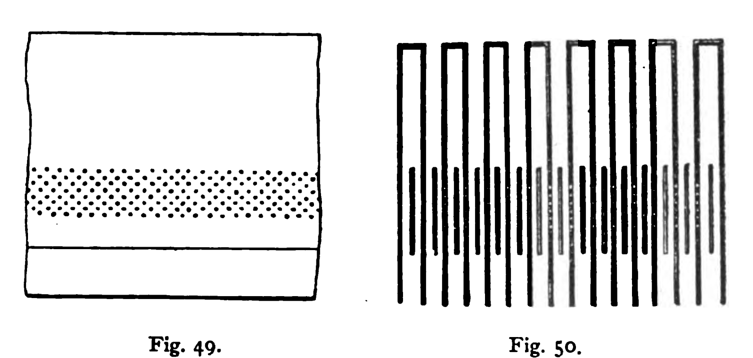


Fig. 49.

Fig. 50.

Abänderung im Elektrolyten, als welchen Garuti ebenfalls verdünnte Ätzalkalilösungen nahm.

Der Apparat als solcher (Fig. 47—50) behielt seine prinzipielle Form im grossen und ganzen bei, nur bestanden Aussenkasten sowohl, als elektrolytisches System aus Eisen.

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades der Apparate wurde der Abstand der Elektroden voneinander auf 12 mm verringert, ebenso wurde der Abstand der unteren Elektrodenkante vom Boden des Aussengefässes auf 12 cm verringert. Die Scheidewände sind nicht mehr ganz voll, sondern enthalten ein 4 cm breites Band, welches fein durchlocht ist, und welches Garuti zuerst nach Fig. 48 am unteren Rande der Elektroden, später nach Fig. 49 mehr gegen die Mitte anordnete. Auf diese beiden Änderungen beziehen sich die D.-R.-P. 83079 und 106226, welche jedoch nicht auf den Namen Garutis, sondern auf den der Lizenzbesitzerin für Deutschland, der Société anonyme l'Oxyhydrique in Brüssel lauten. Ebenso beziehen sich darauf die englischen Patente Garuti und Pompili Nr. 23663/96 und 12950/1900.

In letzterem Patente beschreibt Garuti auch eine neue Ausführungsform für den Diaphragmenkasten, welcher bei den älteren, bei

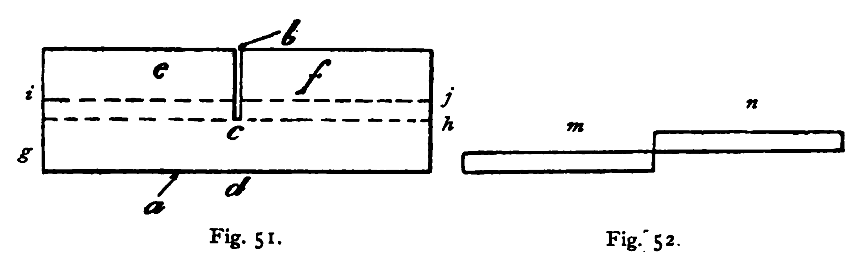


Fig. 51. Fig. 52.

grösseren Typs oft bis 2 m Länge erreichenden Apparaten anscheinend Fabrikationsschwierigkeiten bereitete.

Diese neue Art der Herstellung und Verbindung der Diaphragmenkästen besteht in folgendem:

Ein rechtwinkliges Blech von der Länge des Elektrolyseurs und ca. von der doppelten Höhe desselben wird nach Fig. 51 längs der

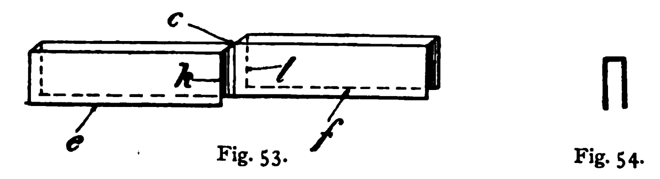


Fig. 53. Fig. 54.

Mittellinie *bc* etwas über die Hälfte eingeschnitten und dadurch in drei Teile *efg* geteilt. Die beiden Lappen *ef* werden nun längs der Linien *jih* zweimal im rechten Winkel gebogen und zwar jeder Lappen nach einer anderen Seite. Das Blech erhält dadurch die in Fig. 52 bis 54 in Grundriss, Schnitt und perspektivischer Ansicht gezeichnete Form.

Es werden dadurch zwei Zellräume *m* und *n* gebildet, von denen jeder die halbe Länge der verwendeten Platte hat. Beim Zusammen-

bauen des Diaphragmenkastens aus einzelnen solchen Elementen wird dann jede Kante *k* des einen Elementes mit der Kante *l* des nächsten Elementes verbunden. Die Verbindung zweier solcher Zellenelemente

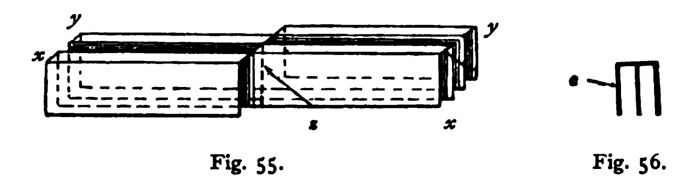


Fig. 55. Fig. 56.

xy ist in den Figuren 55 und 56 dargestellt. Die Linie *z* ist die Verbindungsstelle der beiden Zellenelemente. Die auf diese Weise erhaltenen Diaphragmenkästen (Fig. 57) enthalten also Zellen, die von der Mittellinie *rs* gerechnet auf der einen Seite oben offen, auf der anderen geschlossen sind. Enthalten nun z. B. alle Kammern *m* Anoden und alle Kammern *n* Kathoden, so entweichen die Gase getrennt zu beiden Seiten des Apparates. Durch diese Anordnung der Diaphragmenkästen erreichte Garuti eine grosse Vereinfachung der Verbindungsstellen gegenüber seinen älteren Konstruktionen.

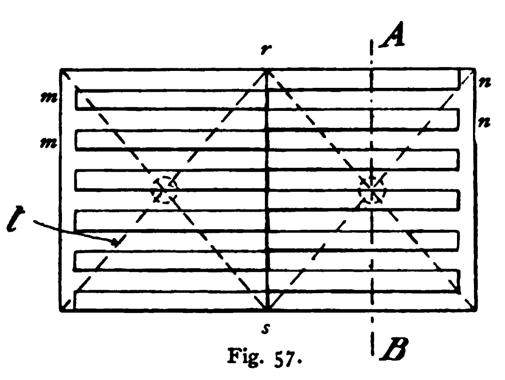


Fig. 57.

Alle isolierenden Teile bestehen aus Asbest, welcher von der verdünnten Ätznatronlösung nicht angegriffen wird. Lötungen mit Blei oder Zinn sind vermieden.

Die Scheidewände überragen die Elektroden an deren unteren Kante, doch ist noch genügend Zwischenraum bis zum Boden des Gefässes für die Ablagerung von Verunreinigungen aus dem Elektrolyten gelassen. Die Trennung der Gase soll hierdurch eine vollkommenere geworden sein. Da die Elektrolyseure vollständig geschlossen sind, absorbiert der Elektrolyt keine Kohlensäure aus der Atmosphäre. Die Gaskammern wurden keinen nennenswerten Veränderungen unterworfen, nur wurde an einer derselben ein Wasserstandsglas angebracht. Der hydraulische Verschluss für die Gasableitung wurde beibehalten. Die Apparate werden normal für Stromaufnahmen von 200 bis 400 Ampère ausgeführt.

Die neueste Ausführungsform eines Garutischen Apparates zeigen die Fig. 58 und 59 und sind dieselben einer Abhandlung Buffas[1]) entnommen, welcher kürzlich vor der Assoziation des Ingénieurs Electriciens in Lüttich einen Vortrag über diesen Gegenstand hielt.

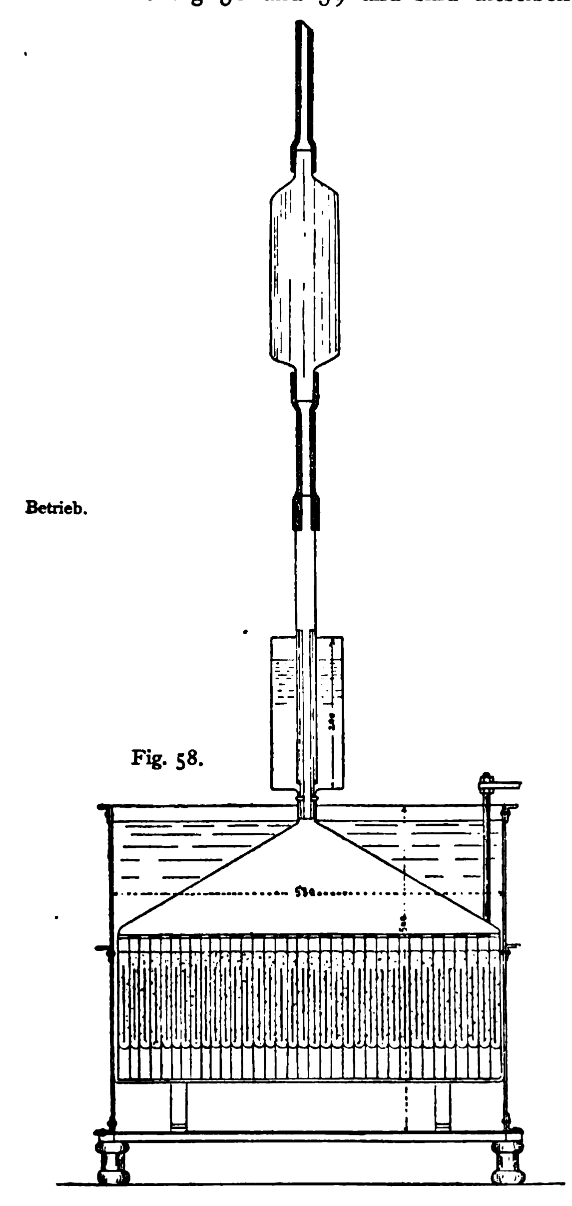


Fig. 58.

Del Proposto, der geistige Urheber der Garutischen Apparate, hat auch selbst eine Anordnung konstruiert, welche aus vier dünnen, in einer Spirale aufgerollten und durch isolierende Stäbe voneinander getrennten Stahlblechen besteht, von denen zwei als Elektroden und zwei als Diaphragmen dienen.

Betrieb.

Bezüglich des Betriebes der Garutischen Apparate kann im grossen und ganzen das bereits an früherer Stelle bei Wiedergabe der Schmidtschen Betriebsvorschriften gesagte gelten. Aus den diesbezüglichen Angaben Buffas wäre noch zu erwähnen:

Die Gase werden mittels eiserner Rohrleitungen, welche isolierende Kautschukstücke enthalten, zu den Gasometern geführt. Die in Fig. 58 dargestellten Erweiterungen in den senkrechten Rohrteilen halten Schaum und Flüssigkeitsteilchen zurück. Aus der gleichen Zeichnung sind auch die hydraulischen Ventile ersichtlich, welche ein Vermischen der Gase im Elektrolyseur durch zu hohen Gasdruck in demselben verhindern. — Nachdem die Gase einige Zeit in den Gasometern verblieben sind, um den Wasserdampf verdichten

1) Bulletin de l'Assoc. des Ing. Electr. 1900. 11, 305. — Nernst-Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie 1901. VII. 338.

zu lassen, gelangen dieselben zur Kompression. Auch Garuti schmiert die Kompressionscylinder für den Sauerstoff nur mit Wasser, da der komprimierte Sauerstoff die Schmieröle unter Explosion zur Entzündung bringt.

Auch bei den Garutischen Anlagen wird ein Sicherheitsapparat angewendet, um die Vermischung von Gasen im Elektrolyseur sofort anzuzeigen. Es werden so wie bei Schmidt zwei schwache Gasströme abgeleitet und über ein Stückchen Platinschwamm geführt. So lange die Gase rein sind, brennen sie mit ruhiger Flamme ab. Das Auftreten kleiner Explosionen und das Erlöschen der Sicherheitsflamme zeigt eingetretene Mischung an. Es ist natürlich durch Waschflaschen und Sicher-

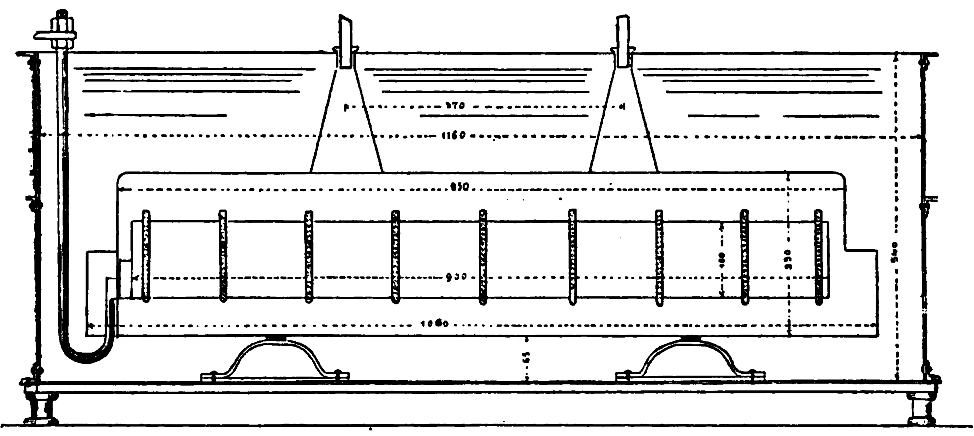


Fig. 59.

heitsdrahtnetze dafür gesorgt, dass die Explosion sich nicht in das Innere des Elektrolyseurs weiter fortsetzt.

Das sonstige Zubehör der Garutischen Anlagen besteht aus den üblichen Manometerrohren, einem Kontrolvoltmeter für die Bäder und Verteilungsapparaten für das Wasser.

Reinheit der Gase.

Nach Buffa liefern die Garutischen Apparate Wasserstoff von 98,9 % nach der chemischen Analyse oder von 98,5 % nach der mittleren Dichte. Der Sauerstoff ist 97 prozentig. Sind reinere Gase erwünscht, so kann natürlich ebenso, wie bereits bei dem Schmidtschen Verfahren erwähnt, dieses Ziel mittels Durchleiten durch glühende Rohre oder über Kontaktsubstanzen erreicht werden.

Bei den Garutischen Anlagen wird die Reinheit des Wasserstoffs für gewöhnlich nicht durch chemische Analyse bestimmt, sondern durch einen von Bassani konstruierten Dichtigkeitsmesser ermittelt.

Derselbe beruht nach Buffa[1]) auf dem Gesetze von Graham, nach welchem die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases durch eine Öffnung umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit.

In dem Bassanischen Dichtigkeitsmesser wird in einer beweglichen Glocke eine bestimmte Menge Gas angesammelt und dieses durch eine sehr enge Öffnung austreten gelassen. Den Bewegungen des Gases entspricht die Veränderung des Niveaus einer Quecksilbermasse, welche die Glocke umgiebt und von unten in dieselbe eindringen kann. Beginn und Ende der Bewegung werden elektrisch auf einen Sekundenzähler übertragen, der die Ausströmungsdauer genau bestimmt. Durch entsprechende Vorrichtungen wird der Einfluss der Temperatur und des atmosphärischen Druckes vorher ausgeschlossen.

Betriebskosten.

Über die Betriebskosten der Garutischen Apparate machte Winssinger[2]) bereits 1898 einige Angaben. Nach demselben wurden in einem technischen Betriebe in Brüssel pro Ampèrestunde 0,4 l Wasserstoff und 0,2 l Sauerstoff erhalten. Ein normaler Apparat von 350 Ampère und 2,5 Volt erzeugt also pro 24 Stdn. 1,68 cbm Sauerstoff und 3,36 cbm Wasserstoff. Die täglich erforderliche Energiemenge beträgt daher 21000 W.-Stdn., womit zusammen $1{,}68 + 3{,}36 = 5{,}04$ cbm der beiden Gase erhalten werden. Der durchschnittliche Energieverbrauch ist daher 4166 W.-Stdn. pro Kubikmeter der beiden Gase. Diese Zahlen gab Buffa in dem mehrfach angeführten Vortrage als auch für jetzt noch geltend an. Es beträgt daher die Stromausbeute rund 96 %, die Energieausbeute 57 %.

Wird die verbrauchte Energie nur auf das eine oder das andere der beiden Gase berechnet, da ja in vielen Fällen nur die Gewinnung des einen Gases Endzweck sein kann, so erhält man einen Energieverbrauch von 12500 W.-Stdn. pro Kubikmeter Sauerstoff oder von 6250 W.-Stdn. pro Kubikmeter Wasserstoff.

Die Betriebsspannung schwankt je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten und beträgt nach Buffa (l. c.) für

mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser		3,00 Volt
NaOH	21° B.	2,45 „
KOH	16° B.	2,55 „
KOH	18,5° B.	2,45 „

Bei einem Kraftpreis von 1 bis 5 Pfg. pro Kilowattstunde belaufen sich die Kraftkosten

1) Bull. de l'Assoc. des Ing. Electr. 1900. **11**, 305. — Nernst-Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie 1901. **VII**. 341.

2) Chem. Ztg. 1898. **22**, 609.

pro 1 cbm	Sauerstoff	auf	12,5	bis	62,5	Pfg.
„ 1 „	Wasserstoff	„	6,25	„	31,25	„
„ 1 „	Knallgas	„	4,16	„	20,83	„

In diesen Zahlen sind natürlich Amortisation und Verzinsung der Anlage, Patentlizenz, Bedienung und Elektrodenverbrauch nicht inbegriffen.

Bei der in Rom aufgestellten Anlage kostet das Kilowatt pro Jahr 77,28 Mk. Dies entspricht also rund 1 Pfg. pro Kilowattstunde. Bei diesem Kraftpreise sollen die Gesamtbetriebskosten für 1,5 cbm Knallgas nach Buffa, jedoch ohne Amortisation und Zinsen, 16 Pfg. betragen. Es entfällt daher je nach der Verwendungsart auf

1 cbm	Sauerstoff	32	Pfg.
1 „	Wasserstoff	16	„
1 „	Knallgas	10,6	„

Zinsen und Amortisation erhöhen diese Beträge bei

1 cbm	Sauerstoff	auf	60	Pfg.
1 „	Wasserstoff	„	30	„
1 „	Knallgas	„	20	„

Die Kompression der Gase steigert die Betriebskosten für

1 cbm	Sauerstoff	auf	68	Pfg.
1 „	Wasserstoff	„	34	„
1 „	Knallgas	„	22,6	„

Bei dieser geringen Erhöhung der Betriebskosten durch die Kompression ist aber nicht anzunehmen, dass Amortisation und Zinsen des Flaschenvorrates hierin inbegriffen seien.

Anlagekosten.

Die Kosten einer 100pferdigen Anlage inklusive Gebäude, Motor und Dynamos, 51 Apparaten à 400 Ampère, 2 Gasometern à 100 und 50 cbm beziffert Buffa mit 56000 Mk. und erhöht diesen Wert auf 80000 Mk., wenn Transformation des Stromes und Kompression der Gase erforderlich ist. Die Anlagekosten des erforderlichen Flaschenvorrates dürften aber in diesen Summen ebenfalls nicht inbegriffen sein.

Ausübung.

Anlagen nach dem Garutischen System sind für verschiedene Zwecke in Rom, Tivoli, Terni, dann bei der Société l'Oxyhydrique in Brüssel und den Sauerstoff- und Wasserstoffwerken in Luzern in Betrieb. Ausserdem soll die Société de Montbard gemeinschaftlich mit der vorerwähnten Brüsseler Gesellschaft eine Anlage im Bau haben, welche in Montbard über 60 HP. verfügt und in 20stündigem Betriebe täglich 180 cbm Wasserstoff und 90 cbm Sauerstoff erzeugen wird. Diese mit einer Million Francs gegründete Gesellschaft wird den Namen „L'Oxyhydrique française" führen.

Fig. 60 giebt eine Ansicht der Garutischen Wasserzersetzungsanlage in Brüssel, welche Ansicht der letzten Schoopschen Veröffentlichung[1]) entnommen ist.

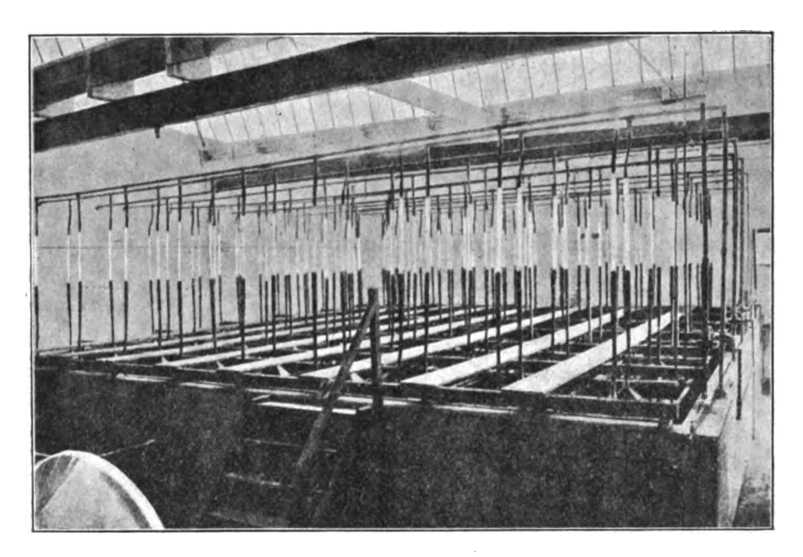


Fig. 60.

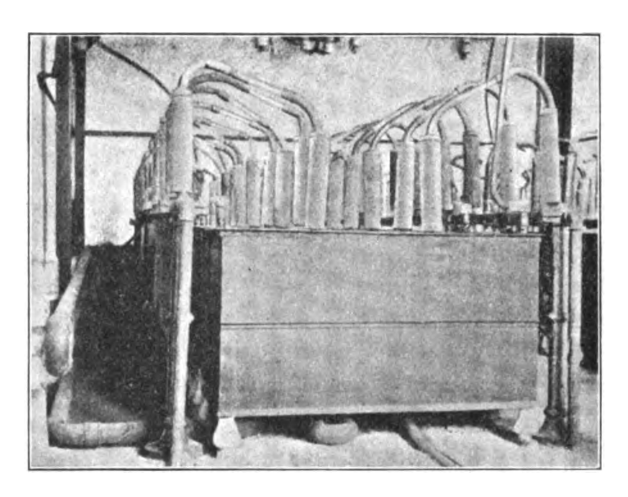


Fig. 61.

Über die Anlage des Sauerstoff- und Wasserstoffwerkes Luzern macht Schoop nachstehende Angaben[2]):

---

1) M. U. Schoop, Die industrielle Elektrolyse des Wassers. 1901. 119.
2) Ebenda 122.

Der Dreiphasenwechselstrom wird mit 1500 Volt vom Elektrizitätswerke Rathhausen bezogen und in einem rotierenden Transformator auf 75 voltigen Gleichstrom umgeformt. Aufgestellt sind 16 grosse und 32 kleine Elektrolyseure, welche in 24 Stunden rund 50 cbm Sauerstoff und 100 cbm Wasserstoff herstellen. Die entsprechenden Gasometer fassen 60 bezw. 120 cbm. Die beiden Kompressoren bewältigen zusammen 44 cbm Gas pro Stunde.

Der Sauerstoffkompressor ist von Thirion in Paris geliefert und verdichtet bei 150 Atmosphären 8 cbm Sauerstoff pro Stunde mit einem Kraftverbrauch von $2^1/_2$ HP. Der Wasserstoffkompressor von Schütz in Wurzen verbraucht 7 HP. für eine Leistung von 36 cbm Wasserstoff pro Stunde bei 200 Atmosphären.

Fig. 61 zeigt eine Ansicht der Elektrolyseure in Luzern.

Eine genauere Beschreibung der Anlage in Rom giebt Buffa in dem bereits erwähnten Vortrage[1]) und sei im Nachstehenden der von Borchers[2]) gebrachte Auszug angeführt:

Die Anlage wurde unter der Leitung des Obersten Bossi und des Hauptmanns Bassani ausgeführt. Eine schematische Skizze zeigt Fig. 62.

In derselben bezeichnen: *A* Speisekabel (2000 Volt), *B* automatischer Ausschalter, *C* Transformatoren, *D* Sicherungen, *E* Umschalter, *J* automatischer Ausschalter, *L* Signallampe, *M* asynchroner einphasiger Motor, *P* Batterieschalter, *R* Widerstand, *S* Rheostat, *V* Voltmeter, *a* Ampèremeter, *p* Pole der Wechselstromleitung, *q* Pole der Gleichstromleitung, *r* Gleichstromschalter, *v* Elektrolysiergefässe.

Die Anlage dient für die Herstellung von Wasserstoff für die Luftschifferabteilung der italienischen Armee und ist an Stelle einer chemischen Wasserstofffabrik getreten, in welcher man dieses Gas durch Lösen von Eisen in Schwefelsäure herstellte. Nach der alten Methode erhielt man ein Gas, von welchem 1 cbm 160 gr wog, während reiner Wasserstoff nur 89 gr pro Kubikmeter wiegt.

Die Energie wird in Form von 2000 voltigem (bei 52 Phasen) Wechselstrom von dem Elektrizitätswerk an der Porta Pia entnommen, welches wieder seine Kraft von den etwa 27 km entfernten Tivolifällen erhält. Der Primärstrom wird auf drei Transformatoren von Ganz u. Co. zu je 30 Kw. verteilt. Die Sekundärwicklungen der Transformatoren laufen auf der einen Seite in eine einzige Leitung zusammen, auf der anderen Seite gehen sie in drei Leitungen über, in welchen automatische

1) Bull. de l'Assoc. des Ing. Electr. 1900. **11**, 305.

2) Nernst-Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie 1901. **VII.** 336.



Unterbrecher eingeschaltet sind. Von einem Schaltbrett aus wird nun der Strom drei einphasigen, asynchronen Motoren zugeführt, welche mit drei vierpoligen Gleichstromdynamos (System Thury) von je 50 Volt und 400 Ampère direkt gekuppelt sind. Von den negativen Polen der Dynamos

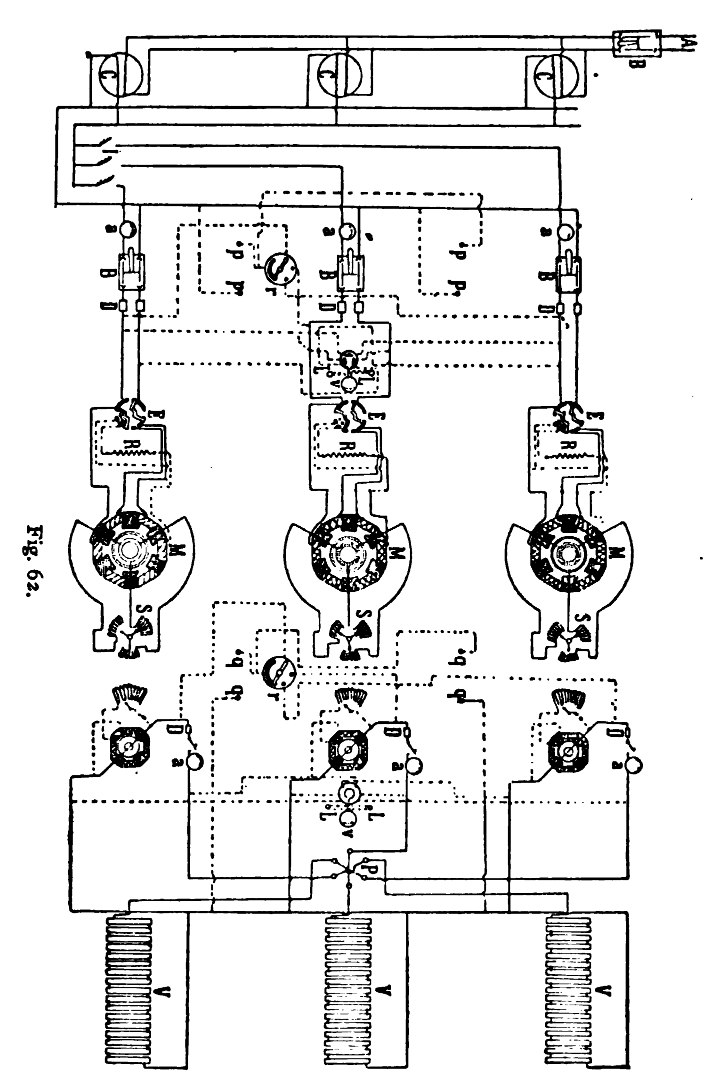


Fig. 62.

geht eine gemeinsame Leitung in die Elektrolysierzelle, während die positiven Leitungen jede für sich nach einem Schaltbrett geführt sind, auf welchem Messinstrumente, Signallampen, Sicherungen, Unterbrecher und Umschalter angeordnet sind. Letzterer ist so eingerichtet, dass jede Dynamo mit jeder einzelnen der drei Batterien von Elektrolysiergefässen

verbunden werden kann. Es sind 51 Elektrolysiergefässe in drei Gruppen aufgestellt. Jede Gruppe à 17 Zellen ist für eine Stromstärke von 400 bis 450 Ampère berechnet und verbraucht 45 bis 50 Volt. Die Elektrolysiergefässe selbst sind von Garuti und Pompili in Rom geliefert. Die Einrichtung der Apparate entspricht dem in den Fig. 58 und 59 dargestellten Typ.

Verfahren Siemens Brothers & Obach 1893.

In die Gruppe der Apparate mit Diaphragmen aus leitendem Material ist auch die Konstruktion von Siemens Brothers u. Co. und Obach, Engl. Patent 11973/93 vom 21. April 1894, zu zählen.[1])

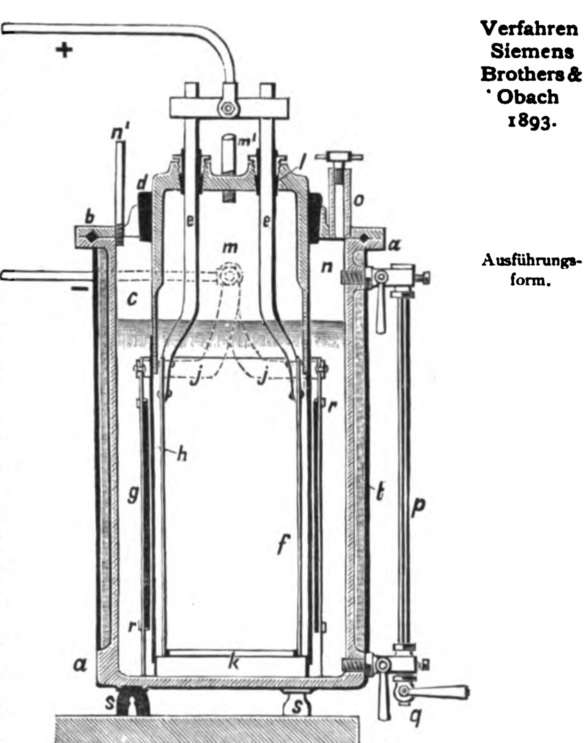


Fig. 63.

Ausführungsform.

Der in Fig. 63 dargestellte Apparat besteht aus einem gusseisernen mit einer Wärmeschutzmasse umgebenen Gefässe *a*. Ein Porzellanuntersatz trägt als Anode einen Eisencylinder *f*, der durch die Eisenstäbe *ee* mit der positiven Leitung verbunden ist. Die Kathode bildet ein zweiter Cylinder *g*, der durch die Verbindungen *ii* an den negativen Pol angeschlossen ist. Zur Isolation steht diese Elektrode auf Erhöhungen *rr*. Als Diaphragma dient ein Metalldrahtgewebe, welches an der Haube *c* befestigt ist und die Gase trennt. Durch die Porzellanplatte *k* wird das Diaphragma in seiner Stellung festgehalten. Als Elektrolyt dient ebenfalls verdünnte Ätznatronlösung. Die Gase entweichen durch die Rohre *m'* und *n'*, während bei *o* das verbrauchte Wasser nachgefüllt wird. *p* dient als Wasserstandglas. Das Niveau darf natürlich nicht unter den unteren Rand der Haube *c* sinken. Der Hahn *q* dient zur Entleerung des Gefässes zum Zwecke der Reinigung. Der ganze Apparat ist auf Porzellanfüssen isolirt aufgestellt. Dem Apparate wird von seinen Konstrukteuren

1) Zeitschr. für Elektrochemie 1894—95, 102. — Jahrbuch für Elektrochemie 1895, 191. — Elektrochem. Zeitschr. 1894—95, 89. — Ahrens: Handbuch der Elektrochemie 1896, 265.

grosse Dauerhaftigkeit und geringer innerer Widerstand nachgerühmt. Nicht verkennen darf man die leichtere Möglichkeit einer teilweisen Mischung der Gase und wird auch der Reinheitsgrad des Sauerstoffs mit bloss 95% angegeben, während die bereits besprochenen anderen Konstruktionen etwas höhere Gehalte erzielen.

Fig. 64.

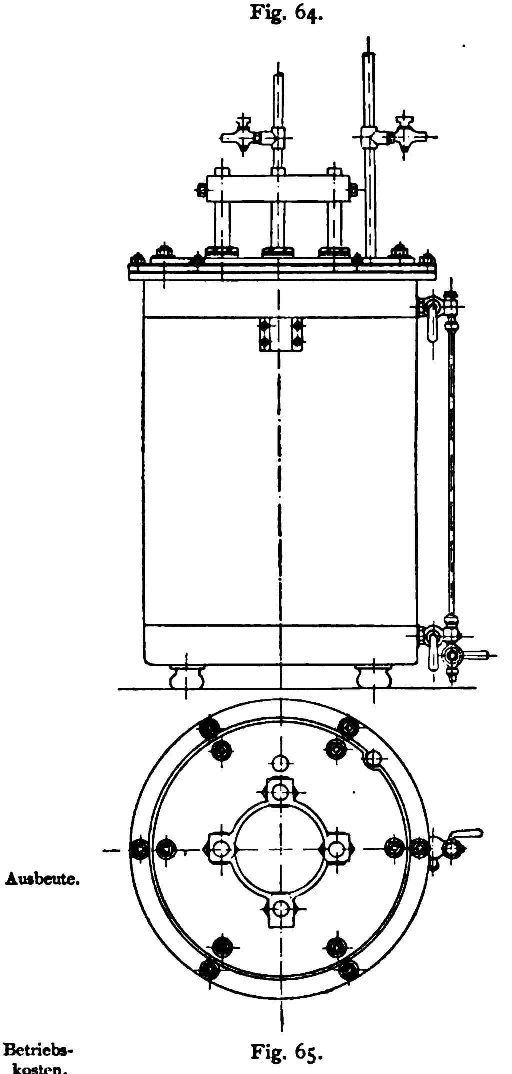


Fig. 65.

In gewisser Beziehung dürfte der Apparat vorbildlich für die Modifikationen gewesen sein, die Garuti an seinem Apparate anbrachte. Schliesslich ist ja die Anwendung des früher bei Garuti erwähnten fein perforierten Streifens in den Diaphragmenblechen nichts anderes als eine Ausgestaltung des von Siemens Brothers und Obach ihrem Apparate zu grunde gelegten Gedankens.

Die Aussenansicht eines technischen Apparates von Siemens Brothers und Obach zeigen die Figuren 64 und 65.

Der normale Typ dieser Apparate ist für eine Stromaufnahme von 750 Ampère bei 3 Volt Betriebsspannung gebaut.

Ausbeute.

Zur Erzeugung von 11 cbm Sauerstoff und 22 cbm Wasserstoff in 24 Stunden sind drei solcher Apparate erforderlich, welche 162 Kw.-Stdn. verbrauchen.

Betriebskosten.

Die Kraftkosten betragen daher bei

	1 Pfg. pro Kw.-Stde.	5 Pfg. pro Kw.-Stde.
pro cbm Knallgas	4,9 Pfg.	24,5 Pfg.
„ „ Sauerstoff	14,7 „	73,5 „
„ „ Wasserstoff	7,4 „	37,0 „

Anlagekosten.

Die Kosten einer solcher Anlage mit drei Elektrolyseuren betragen:

3 Elektrolyseure für je 750 Ampère, 3 Volt inclusive 2 Verbindungskegeln, 1 Trichter, 2 Absperrventilen und 2 Probehähnen . . . . à 750 Mk.	2250 Mk.
1 Dynamomaschine 750 Ampère, 9 Volt inclusive Gleitschienen	2600 „
Messinstrumente, Ausschalter, Sicherungen u. s. w. . .	300 „
Summe	5150 Mk.

ohne Motor, Montage, Leitungsmaterial und Fundamentarbeiten, sowie ohne die Rohrleitungen zur Weiterbeförderung der Gase aus den Elektrolyseuren.

Verfahren Schuckert 1896.

Wie bereits Seite 44 erwähnt wurde, gehören die noch zu besprechenden Apparate der Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. eigentlich zu den Anordnungen mit isolierenden Scheidewänden. Sie werden aber trotzdem in diesem Abschnitte besprochen, da sie den Garutischen Anordnungen in sonstiger konstruktiver Beziehung am nächsten stehen.

Da die Schuckertschen Apparate nicht durch Patente geschützt sind, kann eine genauere Beschreibung derselben nicht gebracht werden und muss sich der Verfasser einerseits auf jene Angaben beschränken, welche ihm die genannte Firma ohne Schädigung ihrer Geschäftsinteressen zur Verfügung stellen konnte, andererseits ermöglicht auch das D. Gebr.-Muster Nr. 80504 vom 19. September 1896 einige Orientierung.

Nach demselben bezeichnet die Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co. ihre Anordnung als einen „Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff für industrielle Zwecke, bei welchem zwischen je zwei ungleichnamigen Elektroden eine isolierende Scheidewand und über den Elektroden isolierende Glocken angebracht sind“.

Der Schutzanspruch lautet:

Schutzanspruch.

„Ein Apparat zur Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch elektrolytische Zersetzung von Ätzlaugen, Säuren oder anderen geeigneten Substanzen ohne Diaphragma, dadurch gekennzeichnet, dass zum getrennten Auffangen der Gase verwendet werden:

1. Zwischen je zwei ungleichnamigen Elektroden eine isolierende, durch Seitenwände geführte und getragene, also leicht auswechselbare Scheidewand aus isolierendem Material, welche nicht so tief in die Flüssigkeit eintaucht, als die Elektroden.
2. Über den Elektroden sitzende, von diesen isolierte Glocken aus leitendem oder nicht leitendem Material, welche etwa bis zur Mitte der Elektrode eintauchen.“

Nach dem Gesagten sind die in Fig. 66 bis 68 gebrachten schematischen Skizzen des Apparates ohne weiteres verständlich.

Beschreibung.

Die Apparate bestehen[1] aus gusseisernen Wannen, in welche eine entsprechende Anzahl Glocken eingebaut ist, die zum Auffangen der an den Elektroden sich entwickelnden Gase dienen, und kommt bei denselben, abgesehen von den kupfernen Stromzuleitungen und den Isolierungen, nur Eisen als Konstruktionsmaterial in Verwendung.

Als Elektrolyt wird eine Lösung von 15% NaOH in Wasser verwendet.

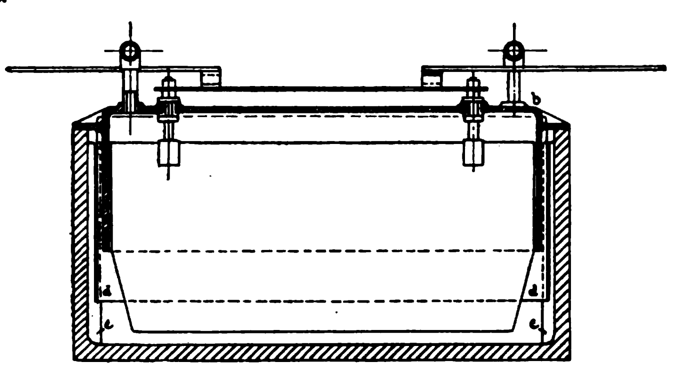


Fig. 66.

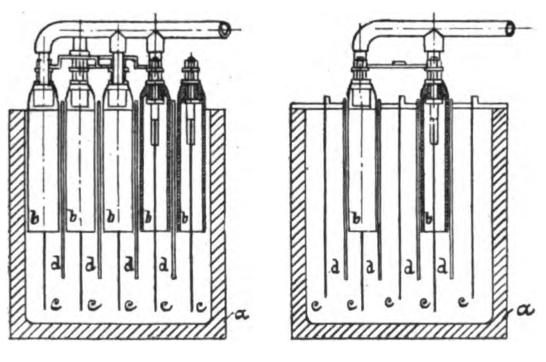


Fig. 67. Fig. 68.

Das sich während des Betriebes zersetzende Wasser muss von Zeit zu Zeit, ähnlich wie bei einer Akkumulatorenbatterie, durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt werden, damit die Lösung in der ursprünglichen Konzentration erhalten bleibt; ein Ersatz des Ätznatrons ist für gewöhnlich nicht erforderlich.

Jeder der Apparate, welche natürlich hintereinander geschaltet werden können, benötigt zum Betriebe eine Spannung von 2,8 bis 3 Volt. Die Elektrolyseure arbeiten am rationellsten, d. h. mit der geringsten Spannung

---

1) Nach direkten schriftlichen Mitteilungen an den Verfasser.

von ca. 2,8 Volt, wenn der Elektrolyt auf einer Temperatur von ca. 70° C. gehalten wird, was ohne weiteres die von dem durchgehenden elektrischen Strom erzeugte Wärme bewirkt, wenn die Elektrolyseure möglichst vor einer Wärmeabgabe nach aussen geschützt werden. Zu diesem Zwecke umgiebt man die Apparate mit einer Wärmeschutzmasse, am einfachsten, indem man sie in Holzkästen, die mit Sand gefüllt sind, einbettet und zwar so, dass die eisernen Wannen ringsum von einer ca. 5 cm dicken Sandschicht umgeben sind. Diese Anordnung dürfte wohl die Zugänglichkeit der Apparate ziemlich erschweren.

Betrieb.

Bei Beginn des Betriebes wird der Kraftbedarf der Elektrolyseure die normale Grenze etwas überschreiten, da eine gewisse Energie zum Anheizen der Apparate erforderlich ist, d. h. zur Erreichung der oben angegebenen, für den Betrieb günstigsten Badtemperatur von 70° C.

Wo die Möglichkeit besteht, die Bäder bei Betriebsbeginn gleich vermittelst Dampf auf die normale Elektrolyttemperatur zu bringen, fällt dieser Mehrverbrauch an elektrischer Energie weg.

Die entwickelten Gase entweichen getrennt voneinander aus den Elektrolyseuren durch vorgesehene, eiserne Rohrstutzen, werden von diesen Stutzen ab mittels Gummischläuchen, welche zur Isolierung der Elektrolyseure von der Rohrleitung eingeschaltet werden, in die für Wasserstoff und Sauerstoff getrennt zu haltenden Rohrleitungen geführt und alsdann durch Kondenstöpfe und Waschapparate nach gehöriger Reinigung von etwa mitgerissenen Laugenteilchen in die Gasometer geleitet.

Die Gase dürfen den Elektrolyseuren bis zu einem Überdruck von 60 mm Wassersäule entnommen werden, da sonst eine Mischung der Gase in den Apparaten eintreten kann. Bei Beachtung dieser Vorschrift ist das Arbeiten mit denselben, wie sich im praktischen Betriebe gezeigt hat, vollständig gefahrlos und werden die Gase bei 60 mm Wassersäule in einer Reinheit von 97—98% gewonnen.

Normale Typs.

Die Apparate werden in normaler Ausführung für eine Betriebsstromstärke von 600 Ampère gebaut mit Wannen von 660 mm Länge, 450 mm Breite und 360 mm Höhe in den Aussendimensionen, berechnet für eine Füllung mit ca. 50 l Lauge. Das Gewicht eines solchen Apparates beträgt ca. 220 kg.

Ausbeute.

Jeder Apparat erzeugt pro Stunde 220 l Wasserstoff und 110 l Sauerstoff, gemessen über Wasser bei einem Druck von 760 mm Quecksilbersäule und einer Temperatur von 15° C.

Die Entwicklung der Gase vollzieht sich vollkommen kontinuierlich. Die Gase sind beim Verlassen der Apparate gänzlich explosionssicher und werden auch im weiteren Verlaufe ihrer Aufbereitung keinen Anlass zu Explosionserscheinungen geben, sofern die Rohrleitungen, Wasch- und

Reinigungsapparate sowie die Kompressoren in genügend fachmännischer Weise installiert werden.

Die in älteren Litteraturangaben enthaltenen Daten über Anlage- und Betriebskosten der Schuckertschen Apparate[1]) hier anzuführen, erübrigt sich, da dem Verfasser in dieser Richtung ebenfalls dem neuesten Standpunkte entsprechende Angaben von Seite der die Apparate bauenden Firma zur Verfügung gestellt wurden.

Anlagekosten. Die Kosten einer Anlage zur Erzeugung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 24 Stunden betragen:

40 Elektrolyseure für 600 Ampère à 250 Mk. . . .	10000 Mk.
Füllung der Bäder mit Elektrolyt, Einbau und Unterbau der Elektrolyseure, Rohrleitungen, Ventilations- und Beleuchtungsanlage, Montage	4000 „
Gebäude, 70 qm überbaute Fläche	4000 „
	18000 Mk.

Dieser Kostenvoranschlag enthält also nur die rein elektrolytische Anlage; auf die Aufspeicherung und Kompression der Gase ist darin keine Rücksicht genommen.

Betriebskosten. An Betriebskosten ergeben sich nach den dem Verfasser gemachten Angaben und wenn man wieder 1 und 5 Pfg. als die Grenzpreise für die Kw.-Stde. annimmt, die folgenden Werte:

	bei 1 Pfg.	bei 5 Pfg.
68 Kw. im Bäderraum	16,32 Mk.	81,60 Mk.
Erneuerung an Elektroden und Elektrolyt	3,60 „	3,60 „
Reparatur und Instandhaltung sämtlicher Einrichtungen im Bäderraum	3,40 „	3,40 „
Gebäudereparatur	0,70 „	0,70 „
Arbeitslöhne für 2 Arbeiter . . .	8,50 „	8,50 „
Sonstige allgemeine Ausgaben . .	3,— „	3,— „
Amortisation und Zinsen 15% . .	9,— „	9,— „
Summe	44,52 Mk.	109,80 Mk.

Es betragen daher bei 300 cbm täglicher Gesamtproduktion die reinen Kraftkosten:

pro cbm Knallgas . . .	5,44	bis	27,2 Pfg.
„ „ Sauerstoff . . .	16,32	„	81,6 „
„ „ Wasserstoff . .	8,16	„	40,8 „

1) Zeitschr. für Elektrochem. 1897—1898, 456. — Jahrbuch für Elektrochem. 1899, 347. — Hammerschmidt & Hess, Chem. Zeitung 1898, 22, 123, Elektrochem. Zeitschr. 1898—1899, 191. — L'Ind. électro-chim. II. 30.

Die Betriebskosten, jedoch ohne Amortisation und Zinsen der Gasometer s. Zubehör und ohne Generalunkosten betragen:

pro cbm Knallgas . . .	14,84	bis	36,6 Pfg.
„ „ Sauerstoff . . .	44,52	„	109,8 „
„ „ Wasserstoff . .	22,26	„	54,9 „

Die Kosten der Komprimierung werden von der Elektrizitäts-A.-G. vormals Schuckert & Co. mit 20 bis 25 Pfg. pro cbm Gas beziffert, worin aber jedenfalls Amortisation und Zinsen eines grösseren Vorrates an Druckflaschen nicht inbegriffen sind.

Ausübung.

Nach den Informationen des Verfassers ist mit Schuckertschen Apparaten nur eine Anlage in Betrieb und zwar in der Platinschmelze von W. C. Heraeus in Hanau. Die Anlage ist für eine Stromaufnahme von 200 Ampère bei 30 Volt eingerichtet und liefert in 10 Arbeitsstunden 4 cbm Sauerstoff. Eine zweite Anlage für 1 cbm Sauerstoff pro Tag soll wohl in Berlin aufgestellt, aber wieder ausser Betrieb gesetzt worden sein.

B. Verfahren und Apparate zur Wasserelektrolyse ohne Trennung der Gase (Knallgaserzeugung).

a) Für Unterrichts- und Laboratoriumszwecke (Voltameter.)

Allgemeines.

In diese Gruppe gehört ein Teil der elektrischen Messinstrumente, welche auf den chemischen Wirkungen des Stromes beruhen. So gut man aus dem Gewichte des in einer bestimmten Zeit niedergeschlagenen Kupfers oder Silbers die Stromstärke bestimmen kann, ist dies auch durch Messung oder Wägung der innerhalb eines bestimmten Zeitintervalles entwickelten Knallgasmenge möglich.

Wie bei den industriellen Wasserzersetzungsapparaten ist auch bei den Knallgasvoltametern sowohl die Anwendung saurer, als alkalischer Elektrolyte zulässig. Im allgemeinen giebt man den Voltametern mit alkalischem Elektrolyten den Vorzug, da bei der Verwendung von Schwefelsäure durch Auftreten von Ozon und Überschwefelsäure sich leicht unrichtige Werte ergeben. Als sauren Elektrolyten verwendet man in der Regel 30prozentige Schwefelsäure, entsprechend einem spezif. Gewicht von 1,3, für genauere Bestimmungen ist Phosphorsäurelösung vorzuziehen. Als alkalischer Elektrolyt wird in der Regel eine chlorfreie Natronlauge von 15% NaOH angewendet.

Die Knallgasvoltameter sind speziell zur Aichung von Instrumenten geeignet, weniger als direkte Intensitätsmesser. In dieser Beziehung ist

ihre leichte Zusammenstellbarkeit mit einfachen Mitteln ein grosser Vorteil. Sie haben gegenüber dem Silber- und Kupfervoltameter den Vorteil der leichteren und einfacheren Handhabung, jedoch den Nachteil geringerer Genauigkeit. Für das Wasserstoffvoltameter ist in letzterer Zeit besonders H. A. Naber[1]) eingetreten.

Reduktion des Gasvolumens.

Erfolgt die Messung durch Bestimmung des abgeschiedenen Knallgases, so ist das abgelesene Volumen auf 0° C. und 760 mm Barometerstand zu reduzieren. Hierzu bedient man sich der Gleichung

$$v = v_1 \frac{(b - h)\,273}{760\,(273 + t)}$$

und zwar bezeichnet v_1 das abgelesene Gasvolumen, b den Barometerstand während des Versuches, h die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t des Elektrolyten und des Gases. Es ist bei Benutzung dieser Formel darauf zu achten, dass bei der Ablesung das Niveau der Flüssigkeit in der Gasröhre und in der Absperrflüssigkeit gleich hoch steht, was durch entsprechend tiefes Eintauchen in das Standglas erreicht wird.

Um die Stromstärke zu bestimmen, ist das reduzierte Gasvolumen auf Grund der in Anspruch genommenen Versuchsdauer auf 1 Minute zu reduzieren und dieses Minutenquantum durch die pro Ampèreminute entwickelte Knallgasmenge von 10,44 ccm zu dividieren.

Zieht man bei der Anwendung saurer Elektrolyte vor, nur den Wasserstoff allein aufzufangen, um die sekundären Erscheinungen nach Möglichkeit auszuschliessen, so ist das abgelesene und reduzierte Volumen natürlich bei Anwendung der gegebenen Formel um 50 % zu erhöhen.

Die Tabellen für die Reduktion des Gasvolumens auf 760 mm Barometerstand sowie auf 0° und über die Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilber innerhalb der bei gewöhnlichen Versuchen in Betracht kommenden Temperaturgrenzen sind am Schlusse dieser Monographie anhangsweise wiedergegeben.

Schaltung für Aichzwecke.

Die bei Aichungen mit dem Voltameter anzuwendende Schaltung zeigt Fig. 69, in welcher S die Stromquelle, bestehend aus mehreren auf Spannung geschalteten Elementen oder Akkumulatoren, bedeutet. Die E. M. K. der Batterie soll fünf- bis sechsmal grösser sein als die zur Wasserzersetzung erforderliche Spannung. Es hat dies den Zweck, die gleich nach dem Schliessen des Stromkreises auftretenden Stromschwankungen, welche selbst die Ablesung von Mittelwerten in der Ablenkung verhindern, möglichst in den Hintergrund zu drängen. Diese unregel-

1) Standard Methods etc. von H. A. Naber u. George Tacker, Salisbury, Court Fleet Street, London. — H. A. Naber: Das Wasserstoffvoltameter und seine Zuverlässigkeit, Elektrochem. Ztschr. 1898—99, 45.

mässige Anfangsperiode ist umso länger, je geringer die E. M. K. der Stromquelle und je höher die Stromstärke an den Elektroden ist. Es werden daher die Knallgasvoltameter mit Vorliebe zur Messung von geringen Stromstärken benutzt, während man für grössere Stromstärken zu den Gewichtsvoltametern übergeht. In Fig. 69 bezeichnet weiter *V* das Voltameter, *G* das zu aichende Instrument, *R* einen Stromregulator, *c* einen Ausschalter.

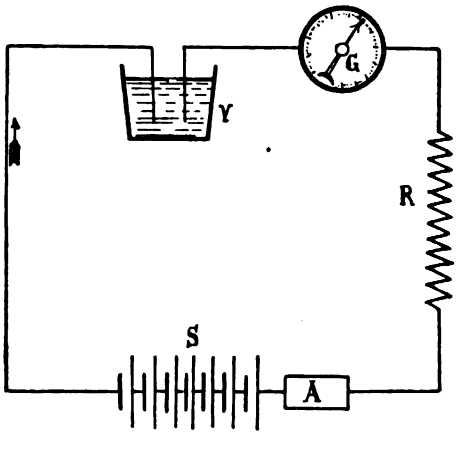


Fig. 69.

Die Genauigkeit der Messungen hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Ablesung des Gasvolumens ab und beträgt im Durchschnitt 0,2 bis 0,3 %.

Einfache Ausführungsform.

Ein Knallgasvoltameter der einfachsten Art zeigt Fig. 70.[1]) Dasselbe besteht aus einem cylindrischen mit verdünnter Säure gefülltem Gefäss, in welches eine oben geschlossene, graduierte Röhre eintaucht. Die Röhre wird vor dem Versuche ebenfalls mit dem Elektrolyten gefüllt. Im unteren Teile befinden sich zwei Platinelektroden, welche durch isolierte Drähte mit dem äusseren Stromkreis in Verbindung stehen.

Voltameter von Kohlrausch.

Eine einfache Form für Ströme bis 30 Ampère wurde von Kohlrausch vorgeschlagen.[2])

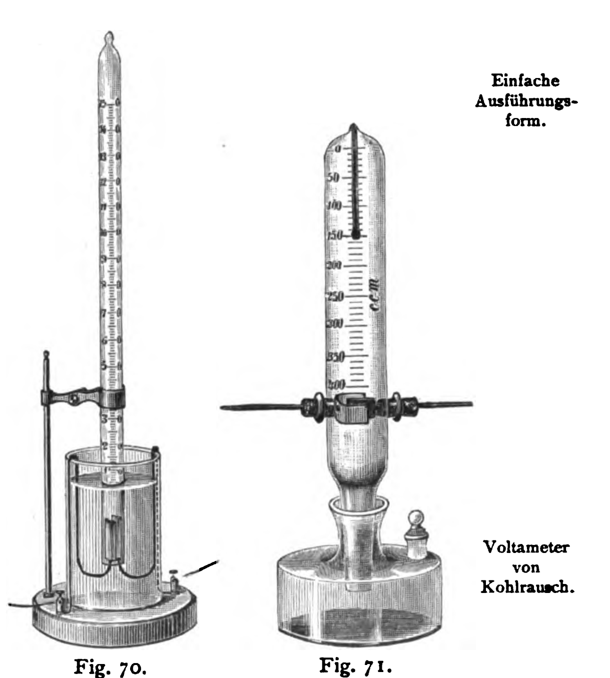


Fig. 70. Fig. 71.

Der in Fig. 71 dargestellte Apparat wird von der Firma Hartmann und Braun in Frankfurt a. M. ausgeführt. Er besteht aus einem etwa 40 mm weiten Glasrohr, welches in ccm geteilt ist und dessen

1) Holzt: Die Schule des Elektrotechnikers I. 102. 2) Ebenda I. 104.

verjüngter unterer Fortsatz in den Hals eines weiten Gefässes eingeschliffen ist. Ein in das Messrohr eingeschmolzenes Thermometer ermöglicht eine genaue Temperaturbestimmung. Die Platinelektroden sind mit durchbohrten Kautschukstopfen durch die beiden Seitenansätze eingeführt.

Voltameter von De la Rive. Ein einfaches Voltameter, welches den Vorteil hat, dass man nach der Gasentwicklung nur das Gefäss mit dem daran befestigten Glasrohr umzukehren braucht, um letzteres von neuem mit der verdünnten

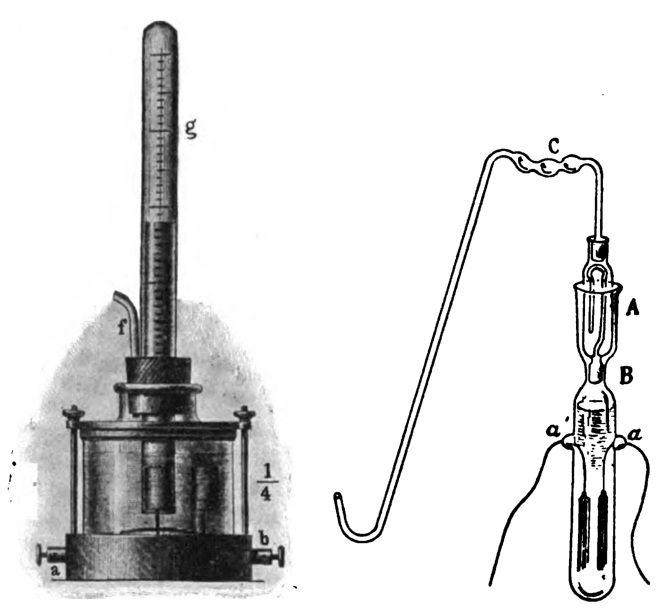


Fig. 72. Fig. 73.

Säure zu füllen, ist der Apparat von De la Rive, welcher in Fig. 72 in einer Ausführungsform dargestellt ist, welche nur das Auffangen eines Gases allein zulässt.[1])

Voltameter von Bunsen. Für genaue Messungen bediente sich Bunsen[2]) eines Voltameters, bestehend aus einer Gasflasche Fig. 73, in welche die zu den Elektroden führenden Platindrähte bei $a\,a_1$ eingeschmolzen und die beweglichen Teile alle eingeschliffen sind. Die Flasche trägt in B ein Trockenrohr A, welches ebenso wie die Kugeln C mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt wird, falls das Knallgas in trockenem Zustande über Quecksilber aufgefangen werden soll. Das Gasentwicklungsrohr ist ebenfalls in das Trockenrohr eingeschliffen. Für Bestimmungen durch Wägung trägt das

1) Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 1894. II. 477. — Bertin, Nouv. Opusc. Mém. de la société mat. de Strasbourg **6.** 31. 1865.

2) Pogg. Ann. 1854, 620.

Fläschchen ausserdem seitlich einen mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Hals, durch den man nach Beendigung des Versuches das Knallgas aus dem Innern des Apparates durch trockene atmosphärische Luft verdrängen kann. Bunsen empfiehlt auch, die Bildung von Überschwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon durch Erwärmen auf 60° im Wasserbade und Anwendung sehr verdünnter Schwefelsäure zu beseitigen. Ausserdem wird speziell von Bunsen der Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure empfohlen.

Voltameter von Oettel.

Grosser Verbreitung erfreut sich das Oettelsche Voltameter.[1]) Dasselbe besteht, wie aus Fig. 74 ersichtlich, aus einem starkwandigen cylindrischen Glasgefäss, in welchem zwei cylindrische, konzentrisch angeordnete Nickelblechelektroden in 15prozentige chlorfreie Natronlauge eintauchen. Das Gefäss ist ca. 14 cm hoch und 6 cm breit und durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. Um Kurzschlüsse zwischen den konzentrischen Elektroden zu vermeiden, wird auf dem Boden des Gefässes ein geradwandiges Krystallisationsschälchen aufgestellt, dessen Wand zwischen die beiden Nickelelektroden hineinragt. Infolge der grossen, dicht gegenüberstehenden Elektrodenflächen braucht dieses alkalische Voltameter nur eine geringe Betriebsspannung.

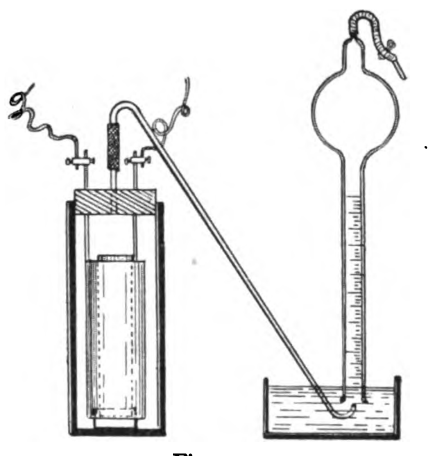


Fig. 74.

Das Instrument wurde zuerst von Elbs und Schönherr[2]), welche dasselbe auf Rat Oettels bei ihren Arbeiten über die Bildung von Überschwefelsäure benutzten, beschrieben. Damals verwendete Oettel noch rechtwinkelige Glaströge mit 3 Elektroden und zwar 1 Anode und 2 Kathoden. Die Anode hatte eine Gesamtoberfläche von ca. 80 qcm, die Kathode also eine etwas grössere einseitige Oberfläche.

Über vergleichende Versuche mit diesem alkalischen Oettelschen Voltameter schreiben die genannten Experimentatoren:

„Das alkalische Voltameter liefert ozonfreies Knallgas. Selbst bei Strömen von 3 Ampère erwärmte sich das Instrument nur wenig, während

1) R. Lorenz, Elektrochemisches Praktikum. 1901, 13.

2) Elbs & Schönherr, Studien über die Bildung von Überschwefelsäure. Zeitschr. für Elektrochem. 1894—1895, 469.

im sauren Voltameter hierbei die Temperatur schnell auf 50° C. stieg. Besitzt nun dieses letztere, wie es bei manchen Konstruktionen der Fall ist, einen geringen Fassungsraum für die Schwefelsäure, so reichert sich diese nach kurzem Gebrauche infolge Wasserverlustes (z. T. auch durch die Wasserzersetzung) bald bis zu solcher Konzentration an, dass Überschwefelsäurebildung eintritt. Diese bedingt natürlich einen entsprechenden Verlust an Sauerstoff; die entstandene Überschwefelsäure gelangt aber an die Kathode und wird hier reduziert, so dass auch ein Verlust an Wasserstoff entsteht. Das entwickelte Gas muss also wesentlich hinter dem vom Faradayschen Gesetze verlangten Quantum zurückbleiben, wenn man nicht für rechtzeitiges Nachfüllen von Wasser Sorge trägt. Ein Versuch bestätigte dies vollständig. Füllte man das saure Voltameter mit Säure von 1,4 spez. Gew. und schaltete es gleichzeitig mit dem Oettelschen Instrumente in denselben Stromkreis ein, so erhielt man bei einer Stromstärke von 1/2 Ampère 93,9%, bei 1 Ampère 89,4%, bei 2 Ampère 87%, bei 3 Ampère erst 87%, dann 90,8%, noch später 93,6% des Gasquantums, welches das alkalische Voltameter lieferte. Das Ansteigen der Zahlen bei dieser letzteren Stromstärke erklärt sich daraus, dass man nicht wie bei den schwächeren Strömen wartete, bis sich in der Temperatur des Voltameters der Beharrungszustand eingestellt hatte. Bei höherer Temperatur zerfällt aber die Überschwefelsäure. Bei Verwendung einer Säure von 1,15 spez. Gew. gab übrigens auch das saure Voltameter völlig richtige Werte. Die Prüfung erstreckte sich bis zu 3 Ampère, entsprechend einer Stromdichte von etwa 4 Ampère pro qdcm."

Die beobachteten Spannungen zeigt nachstehende Tabelle:

Tabelle VI.

Stromstärke	Spannung	Stromdichte pro qdcm	Bemerkungen
0,2 Ampère	1,85 Volt	0,25 Ampère	Das gewöhnliche mit Schwefelsäure gefüllte Voltameter (Anodenoberfläche 7 qcm) gebrauchte dagegen 3 bis 3 1/2 Volt Spannung.
0,5 "	1,98 "	0,62 "	
0,92 "	2,09 "	1,15 "	
2,42 "	2,32 "	3,02 "	
4,21 "	2,55 "	5,26 "	

Voltameter von Walter-Neumann.

Das Voltameter Walter-Neumann, Fig. 75, besteht aus einem Glasballon, welcher an ein graduiertes Glasrohr mit Glashahn und Fülltrichter angefügt ist. Der Ballon enthält die beiden Platinelektroden, welche mittels eingeschmolzener Platindrähte mit der Stromquelle in Verbindung sind. Ein Schlauchansatz verbindet das Zersetzungsgefäss

mit einem geraden und ungeteilten, von dem gleichen Stative getragenen Glasrohr.

Bei Gebrauch des Instrumentes wird das Füllrohr bei geöffnetem Voltameterhahn so lange gehoben, bis das angesäuerte Wasser das Sammelrohr füllt, hierauf der Hahn und der Stromkreis geschlossen. Bei dieser Arbeitsweise fällt der unregelmässige Intervall zu Beginn der Elektrolyse in die Beobachtungszeit. Genauere Resultate werden erhalten, wenn man bei offenem Hahne das Füllrohr so lange hebt, bis der

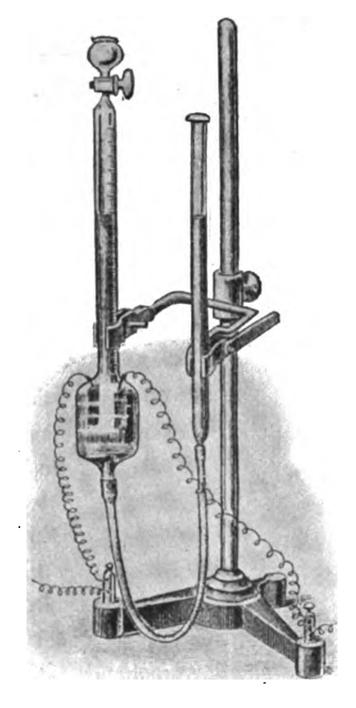


Fig. 75.

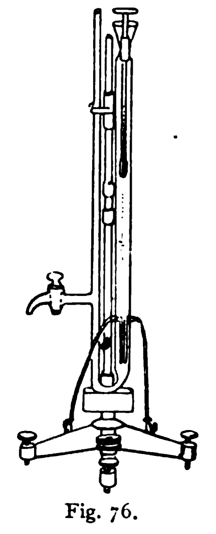


Fig. 76.

Elektrolyt im graduierten Rohre genau auf einer oberen Nullpunktmarke steht, hierauf bei offenem Hahne den Strom schliesst, erst bei konstantem Strome den Hahn abdreht und erst von diesem Zeitpunkte an die Versuchsdauer rechnet. Während der Elektrolyse senkt man successive das Füllrohr, um halbwegs Niveaugleichheit zu erhalten und stellt erst bei der Ablesung auf genau gleiche Niveaus ein. Die beiden Glasröhren sind von möglichst gleichem Querschnitt zu wählen, um bei zu engen Rohren auch die allerdings kaum nennenswert in Betracht kommenden Wirkungen der Kapillarität auszugleichen.

Ein auf dem gleichen Prinzip beruhendes Voltameter ist in Fig. 76 dargestellt. Es unterscheidet sich nur dadurch, dass der Fülltrichter des

graduierten Rohres einen eingeschliffenen Stöpsel mit darangesetztem Thermometer trägt und die Niveaugleichheit anstatt durch Senken des Füllrohres durch Ablassen des Elektrolyten erfolgt. — Die Stativstange trägt zum Einstellen des Niveaus eine verschiebbare Marke. Ein Ausschliessen des unregelmässigen Zeitintervalles bei Beginn der Elektrolyse ist bei dieser Anordnung nicht möglich.

Voltameter von Bertin.

Das Voltameter von Bertin benutzt nur den Wasserstoff allein für die Ablesung. Es besteht aus einer graduierten Burette, welche an ihrem oberen Ende durch ein Kapillarrohr mit einer Glaskugel in Verbindung steht. Letztere trägt einen Schlauchansatz, um den Elektrolyten in die Burette saugen zu können. Die Burette taucht in ein Gefäss, welches die beiden Platinelektroden enthält, von denen jedoch nur die negative in die Burette hineinragt. Das Kapillarrohr verhindert das Aufsteigen von Gasblasen in die Glaskugel, so dass das entwickelte Wasserstoffvolumen direkt abgelesen werden kann. Die Niveaugleichheit wird durch entsprechend tiefes Eintauchen der Burette erreicht. Bezüglich der Unregelmässigkeiten zu Anfang der Gasentwicklung gilt das bei der vorhergehenden Anordnung Gesagte.

Fig. 77.

Voltameter von Minet.

Abweichend von den bisher beschriebenen Anordnungen sind zwei Voltameterkonstruktionen von Minet.[1])

Die eine Anordnung, welche in den Figuren 77 bis 80 dargestellt ist, soll die den Knallgasvoltametern vorgeworfenen Fehlerquellen, als Gasabsorption und sekundäre Prozesse, in genügendem Maasse vermeiden.

Der Apparat besteht aus zwei Hauptteilen. Im oberen rechten Teile sind zwei Zersetzungsräume C_1 C_2 angeordnet, welche mittels eines

1) Traité théorique et pratique d'Electro-Chimie 1900, 353.

Dreiweghahnes R_2 miteinander in Verbindung gesetzt oder voneinander abgeschlossen werden können. Links sind zwei kommunizierende Röhren angebracht. Die Röhre t ist graduiert und steht mit dem Zersetzungsraum C_1 mittels des engen Knierohres $O\,O_1$ in Verbindung. Der Elektrolyt wird durch das mit dem Zersetzungsgefässe C_2 in Verbindung stehende Füllrohr eingegossen, wobei der Hahn R_2 die in Fig. 78 gezeichnete Stellung erhält und der Hahn R_1 offen bleibt. Der Elektrolyt wird bis zu den Marken $O_1\,O_2$ eingefüllt. Hierauf werden die Rohre $t\,t^1$

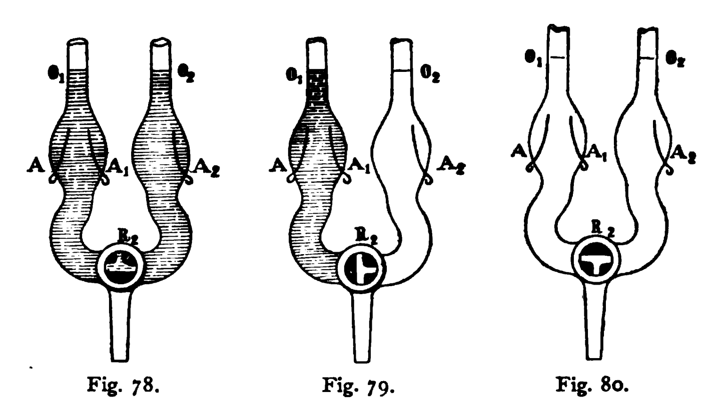


Fig. 78. Fig. 79. Fig. 80.

bis zu den Marken $O\,O^1$ gefüllt, wobei Hahn R_1 offen und Hahn R_3 geschlossen ist. Der letztere hat hauptsächlich den Zweck, die Niveaus in den kommunizierenden Rohren genau einstellen zu können.

Bei Beginn der Elektrolyse muss daher der Elektrolyt auf die Marken $O^1\,O\,O_1\,O_2$ genau eingestellt sein. Fig. 80 zeigt die Stellung des Dreiweghahnes R_2, sobald der Elektrolyt für eine neue Messung zu erneuern ist.

Der Zersetzungsraum C_2 enthält nur eine Elektrode A_2, während der Zersetzungsraum C_1 deren zwei, A und A_1, aufweist. Diese Anordnung erlaubt nach Belieben entweder Knallgas oder Wasserstoff oder Sauerstoff aufzufangen. Die Bestimmung wird erst ausgeführt, sobald der Strom konstant ist. Dies wird rasch erreicht, wenn die Stromquelle eine genügend hohe E. M. K. aufweist und die Stromstärke durch einen Rheostaten entsprechend reguliert wird.

Während des Beginnes der Elektrolyse bleibt der Hahn R_1 geöffnet. Das Schliessen desselben bezeichnet den Beginn, das Öffnen des Ausschalters das Ende des Versuches. Die für die Ablesung erforderliche Druckgleichheit in $t\,t^1$ wird durch entsprechende Regulierung des Tropfhahnes R_3 erzielt. Das Wasser wird vor dem Versuch mit Sauerstoff und Wasserstoff gesättigt und mit $^1/_{200}$ Schwefelsäure versetzt.

Nach den Untersuchungen Minets, welche zum Teil in der nachstehenden Tabelle angeführt sind, eignet sich die beschriebene Arbeitsweise nur für Stromstärken, welche 0,5 Ampère nicht übersteigen.

Tabelle VII.

Aichung eines Galvanometers. — Innerer Widerstand bei 18° C. 17,1 Ω.

Vorschalt-widerstand	Stromstärke im Voltameter J	Stromstärke im Galvanometer i	Anzahl Teilstriche n	Galvanometrische Konstante $k = \frac{i}{n}$
Ohm	Ampère	Ampère	—	Ampère
∞	0,00369	0,00369	9,65	0,000382
„	0,00859	0,00859	22,50	0,000382
„	0,01464	0,01464	38,50	0,000380
4,00	0,07608	0,01415	37,00	0,000382
„	0,0997	0,01897	49,80	0,000381
„	0,1098	0,02097	55,00	0,000381
0,734	0,1197	0,00496	13,00	0,000381
„	0,1206	0,00498	13,00	0,000383
2,00	0,1206	0,01272	33,00	0,000385
0,734	0,1585	0,00656	17,00	0,000386
„	0,279	0,01155	30,00	0,000385
„	0,417	0,01722	45,00	0,000382
„	0,466	0,01925	50,00	0,000385
„	0,557	0,02296	60,00	0,000383

Minet rühmt seiner Anordnung die folgenden Vorzüge nach:

1. Die Zersetzungsräume sind von den restlichen Teilen des Apparates unabhängig. Man kann ihren Fassungsraum nach Belieben reduzieren. Der Elektrolyt ist daher mit den Gasen sehr rasch gesättigt.

2. Hält man durch den Hahn R_8 den Druck während der Beobachtungsdauer konstant, so hat man nicht zu befürchten, dass infolge Entbindung von absorbierten Gasen das abgelesene Volumen zu gross wird.

3. Der Fassungsraum der Röhre zwischen oo_1 ist so gering, dass eine Korrektion infolge Temperaturunterschiedes entfällt.

4. Die graduierte Röhre t besteht aus mehreren Teilen: Aus zwei Kugeln PP_1 von verschiedenem Inhalt und einer geraden Röhre, welche in $^1/_{100}$ ccm geteilt ist. Die Teilstriche sind 2 mm voneinander entfernt. Die Kugeln erlauben es, mit demselben Apparat sehr verschiedene Stromstärken zu messen, ohne dass die graduierte Röhre abnorme Dimensionen annimmt.

5. Da t und t' gleich weit sind, ist bezüglich der Kapillarität keine Korrektion nötig.

6. Bei Elektrolyten mit 1/200 Schwefelsäure und Stromstärken unter 0,5 Ampère wurden keine Verluste durch Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure, sowie durch Reduktion dieser Produkte durch den Kathodenwasserstoff bemerkt. Diese Nebenerscheinungen treten erst bei grösserem Säurezusatz und höheren Stromstärken ein.

Voltameter von Minet für industrielle Zwecke.

Auf einem anderen Konstruktionsprinzipe beruht das Minetsche Voltameter für industrielle Zwecke.[1])

Bei dieser Anordnung wird die Druckzunahme eines begrenzten Gasvolumens gemessen.

Ein Glasgefäss mit einer Einschnürung bei *O* (Fig. 81) steht in Verbindung mit einem Manometer *M*, welches beispielsweise für einen Druck von 2 Atmosphären gebaut ist und die Ablesung von $^1/_{100}$ Atmosphären zulässt. *A* ist ein hermetisch verschliessbarer Tubus, durch welchen der Elektrolyt eingefüllt wird.

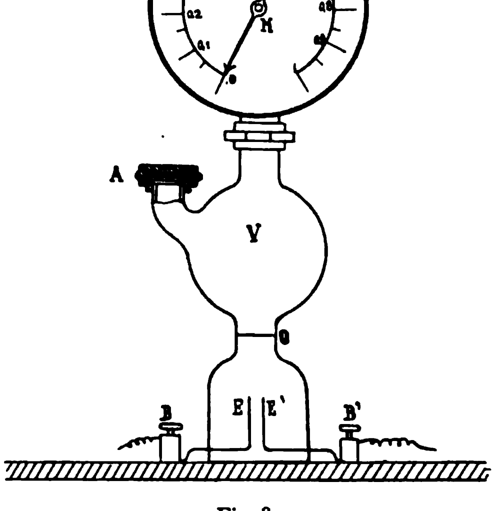


Fig. 81.

Die untere Abteilung des Glasgefässes enthält den Elektrolyten, dessen Niveau vor jeder neuen Messung bis zur Marke *O* aufgefüllt wird, so dass der obere Teil des Apparates stets das gleiche Gasvolumen *V* aufweist.

Die durch das Manometer angezeigte Druckzunahme ist

$$p = K_1 v \quad . \; . \; . \; . \; (1),$$

wobei v das Volumen des während der Messung entwickelten Gases reduziert auf den normalen Druck P der Atmosphäre vorstellt, K_1 jedoch ein Koeffizient ist, welcher von dem Volumen V und dem Druck P abhängt. Es ist daher

$$K_1 = \frac{P}{V}$$

und

$$p = \frac{P \cdot v}{V}$$

unter der Voraussetzung, dass die Temperatur während der Messung konstant geblieben ist.

1) A. Minet, Traité théorique et pratique d'Electrochemie 1900, 357.

Da andererseits das Volumen v des entwickelten Gases proportinal ist der angewandten Strommenge Q, so ist auch

$$v = K_2 \cdot Q$$

und
$$Q = \frac{1}{K_2} \cdot v;$$

setzen wir für v den Wert aus Gleichung (1) ein, so ist

$$Q = \frac{1}{K_1 K_2} \cdot p$$

und setzt man $\frac{1}{K_1 K_2} = K$, so erhält man $Q = K \cdot p$, d. h. die Strommenge, die durch das Galvanometer geht, ist der durch das Manometer angezeigten Druckzunahme proportional.

Die Koeffizienten $K_1 K_2$, aus welchen der Wert K hervorgeht, können berechnet werden, wenn man den Anfangsdruck und die Temperatur, welche für die Dauer der Messung als konstant angenommen werden kann, kennt.

Gewöhnlich wird man den Koeffizienten K experimentuell durch den Vergleich der Manometerangaben mit einem geaichten Galvanometer unter Berücksichtigung der Dauer der Elektrolyse bestimmen.

Das Voltameter giebt natürlich nur genaue Angaben, wenn bei der Messung Druck und Temperatur die gleichen sind, die bei der Aichung herrschten. Da jedoch die Temperaturen im Laboratorium gewöhnlich nicht so sehr schwanken und der Druck selten um mehr als 1 % nach oben oder unten vom Normaldruck abweicht, so ist das Instrument für eine Reihe von mehr praktischen Arbeiten mit geringer Stromstärke genügend genau, so z. B. für rohere elektroanalytische Arbeiten, wo es zugleich als Stromzähler verwendet werden kann.

Bei einem Volumen von V = 1500 ccm und einer Druckzunahme von 2 Atmosphären kann das Instrument 4—5 Ampèrestunden registrieren.

b) Für technische Zwecke.

Verfahren Eldridge, Clarke & Blum 1898.

Von technischen Vorschlägen zur elektrolytischen Knallgaserzeugung ist nur ein solcher von Eldridge, Clarke und Blum, U. S. A. P. 603058 bekannt geworden.

Da man nie von einer praktischen Ausführung dieses Vorschlages gehört hat und eine solche wohl auch kaum zu erwarten ist, so genügt es, wenn wir hier der Vollständigkeit halber den in den Fachzeitschriften[1]) erschienenen Patentauszug wiedergeben.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem., 1898—1899, 246.

Die Gesamtanordnung ist aus den Figuren 82—84 ersichtlich.

Ein Stahlcylinder *2*, oben und unten mit Flanschen *5*, *6* versehen, ist innen ringsum möglichst dicht mit einem Mantel *10* aus Graphit oder

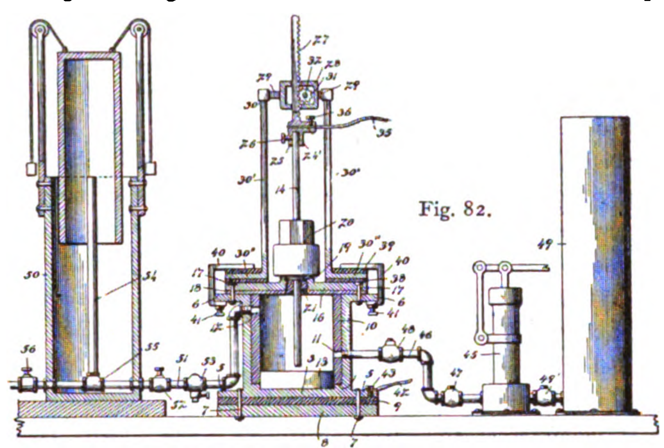


Fig. 82.

sonstigem schwer schmelzbaren Material ausgefüttert. Der Boden des Hohlraumes wird gebildet von einer Kohlenkathode *13*, die fest auf dem Boden des Stahlmantels *3* aufliegt. Durch Bolzen *7* ist die ganze Vorrichtung fest auf zwei Steinplatten *8*, *9* aufgeschraubt. Durch beide Cylinderwände führen diametral entgegengesetzt zwei Öffnungen *11*, *12*, erstere zum Einlassen des Wassers, letztere zum Ablassen der gebildeten Gase. Durch einen, mit einer Asbestschicht *18* gedichteten Deckel von ⊥⊥förmiger Gestalt, der durch Bolzen *17* auf die Flanschen festgeschraubt ist, wird der Hohlraum des Cylinders luftdicht verschlossen.

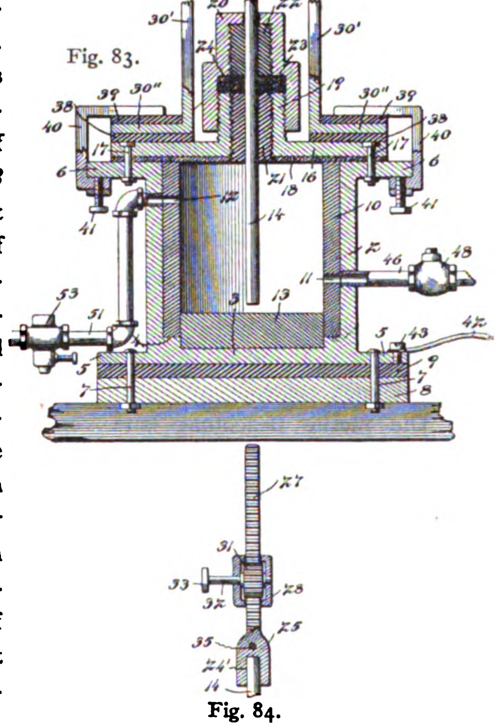


Fig. 83.

Fig. 84.

Durch den Fortsatz *19* des Deckels führt, vermittelst einer Asbest-Lehmmischung *21* isoliert, die Kohlenanode *14*. Auf dem Fortsatz ist ferner eine Metallhülse *20* aufgeschraubt, ebenfalls durch die Mischung bei *22* bis *24*

isoliert. Das obere Ende der Anode ist mittels der Schraube *26* in einer Klammer *25—24'* befestigt, die in eine Zahnstange *27* ausläuft. Letztere ist durch das in einem Gehäuse *28* befindliche Trieb *31* vertikal beweglich, an dessen Axe *31* ein isolierter Handgriff *32* angebracht ist. Zahnstange und Gehäuse ruhen auf einem Gestell 29—30', das vermittelst der Isolierringe *38*, *39* durch zwei Bügel *40—41* auf die Flansche *6* des Cylinders nichtleitend aufgeschraubt ist. Die Stromzuführung erfolgt durch die Drähte *35—42*, die durch Schrauben *36*, *43* festgehalten werden. Die Elektroden werden nunmehr miteinander in Berührung gebracht und nach erfolgter Bogenbildung wenig von einander entfernt. Sodann wird durch eine Pumpe *45* und Leitungen *46—49'* aus dem Behälter *49* Wasser bei *11* in den Hohlcylinder geleitet, das infolge der Hitze des Lichtbogens dissoziiert und als Knallgas bei *12* abgeht; ein Teil des Sauerstoffs jedoch verbindet sich mit der Kohle der Elektroden zu Kohlensäure. Durch Hahn- und Rohrstücke *53—56* wird das Gasgemisch in einen Gasometer *50* geleitet. Die Hauptmenge der Kohlensäure soll durch das Absperrwasser dort absorbiert werden. Der ganze Apparat ist so gebaut, dass seine einzelnen Teile (Cylinder, Gasometer u. s. w.) leicht auseinandernehmbar und transportabel sind.

C. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff allein.

a) Durch Depolarisation an der Kathode.

Es wurde mehrfach versucht, durch Elektrolyse ohne Anwendung von Diaphragmen reinen Sauerstoff auf die Weise zu erhalten, dass depolarisierende Kathoden den Wasserstoff für Reduktionsprozesse in Anspruch nehmen sollten.

Verfahren Coehn 1893.

Die meiste Beachtung fand von den diesbezüglichen Vorschlägen das Verfahren von Dr. A. Coehn, D. R. P. 75930 vom 14. Juli 1893.[1])

Patentanspruch:

Patentanspruch.

„Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen, gekennzeichnet durch die Anwendung einer wasserstoffaufnehmenden, aus Metall bestehenden Kathode, um dieselbe darauf in Primär- oder Sekundärelementen zur Stromerzeugung zu verwenden."

Beschreibung.

Bei diesem allgemein gehaltenen Anspruche hatte Coehn speziell negative Accumulatorenplatten als Kathoden im Auge. Diese absorbieren wie bei der gewöhnlichen Accumulatorenladung den an ihnen auftretenden Wasserstoff bis zu einer Sättigungsgrenze, die sich durch heftiges

1) Stohmann-Kerl: Technische Chemie VII. 717.

Aufsteigen freien Wasserstoffs zu erkennen giebt. Diese mit Wasserstoft beladene Kathode sollte dann in einem beliebigen Primär- oder Sekundärelemente, dessen Zusammenstellung den lokalen Verhältnissen anzupassen wäre, als Elektrode dienen. Coehn schwebten z. B. Elemente vom Daniellschen Typus vor, bei welchen die Blei-Wasserstoffelektrode das Zink vertreten und durch ein Diaphragma getrennt dem Kupfer in Kupfervitriol gegenübergestellt werden sollte. Auch Einflüssigkeitselemente (Blei-Wasserstoff gegenüber Kohle oder Kupfer in Schwefelsäure) brachte Coehn in Vorschlag. Die Polarisation sollte durch rasche Zirkulation der Schwefelsäure oder durch Einblasen von Luft vermieden werden. Die von diesen Elementen geleistete Stromarbeit sollte teilweise den Strombedarf für die Sauerstofferzeugung decken.

Das Verfahren hat in technischem Umfange keinen Eingang gefunden, da es wohl schwer ist, bei genügender Ausnützung der Kathodenplatten die Grenze genau einzuhalten, bei welcher noch kein Wasserstoff an der Kathode entweicht. Man ist also nicht sicher, keine explodierbaren Gasgemenge zu erhalten. Ausserdem wird die teilweise Rückgewinnung der Energie z. B. bei der Fällung von Kupfer aus Kupfersulfat im Daniell-Element für industrielle Zwecke wohl zu teuer kommen.

Kupferoxydkathoden.

Es ist natürlich auch naheliegend, für die elektrolytische Sauerstoffgewinnung depolarisierende Kupferoxydkathoden zu verwenden.

Wenn auch hier die Regenerierbarkeit der Kupferoxydkathode ein Vorteil ist, so weist eine solche Anordnung doch ausser den Bedenken, die dem Coehnschen Vorschlage entgegenstehen, noch den Nachteil der geringen mechanischen Festigkeit der Oxydplatten und des unangenehmen Arbeitens mit konzentrierten Alkalilösungen auf.

Bei der technischen Durchführung der im Vorstehenden kurz berührten Verfahren wären auch jedenfalls grosse Übelstände in der Beaufsichtigung des Betriebes zu erwarten, welche Übelstände ausser den sonstigen angeführten Bedenken die ja thatsächlich vorhandene Energieersparnis gegenüber den Anordnungen mit polarisierenden Elektroden weit überwiegen dürften.

Verfahren Habermann 1892.

Habermann[1]) studierte ebenfalls die verschiedenen Methoden der Sauerstofferzeugung durch Elektrolyse. Die Occlusion von Wasserstoff durch Palladium erwies sich für die Darstellung grösserer Sauerstoffmengen als nicht anwendbar. Bessere Resultate wurden durch Elektrolyse einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von $KMnO_4$ erzielt. Am geeignetsten soll nach den Resultaten Habermanns die Verwendung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von K_2CrO_4 sein. Enthält die

1) Zeitschr. f. ang. Chemie 1892, 323—328.

Tabelle

Nr.	Jahr	Name	Patentiert in	Patentiert Nr.	Patentiert am	Schaltung
1.	1885	D'Arsonval	—	—	—	Einpolig
2.	1888	D. Latchinoff	Deutschland	51998	20. Nov. 1888	Einpolig
			—	—	—	Doppelpolig
3.	1888	Ducretet	—	—	—	Einpolig
4.	1888	Renard	—	—	—	Einpolig
5.	1890	Delmard	Deutschland	52282	23. Nov. 1890	Einpolig
6.	1892	Habermann	—	—	—	Einpolig
7.	1893	Dr. A. Coehn	Deutschland	75930	14. Juli 1893	Einpolig
8.	1893	Bell	Deutschland	78146	30. Oktob. 1893	Einpolig
9.	1893	Garuti bzw. Garuti & Pompili bzw. Société l'Oxyhydrique	Deutschland England Ver. Staaten	83110 16588/93 534295	 5. Aug. 1893 19. Febr. 1895	Einpolig
			Deutschland England Ver. Staaten	83097 23663/96 629070	 6. März 1897 18. Juli 1899	
			Deutschland England	106226 12950/900	16. Febr. 1898 24. Oktob. 1900	
10.	1893	Siemens Brothers & Cie. und Obach	England	11973/93	21. April 1894	Einpolig
11.	1894	E. Ascherl	Österreich	44/5862	26. Sept. 1894	Einpolig
12.	1896	El. A.-G. vorm. Schuckert & Co.	Deutschland	G. M. 80504	19. Sept. 1896	Einpolig
13.	1898	Hazard-Flamand	Deutschland	106499	12. Juni 1898	Einpolig
14.	1898	Eldridge, Clarke und Blum	Ver. Staaten	603058	—	Einpolig
15.	1899	Dr. O. Schmidt	Deutschland	111131	13. Juni 1899	Doppelpolig
16.	1899	P. J. F. Verney	Frankreich	280374	—	Einpolig
17.	1900	M. U. Schoop	Deutschland Österreich	G. M. 141049 1285	5. Sept. 1900 1900	Einpolig

VIII.

Trennung der Gase wird bewirkt durch	Das Trennungsmaterial besteht aus	Elektrodenmaterial	Stromdichte Ampère pro qdcm	Betriebsspannung Volt	Elektrolyt	Zersetzungsprodukte +	−
Poröse Diaphragmen	Leinwand oder Baumwolle	Eisen	2	?	KOH 30 %ig	O	H_2
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	3,5	2,5	NaOH 10 %ig	O	H_2
		+ Blei — Kohle			H_2SO_4 10—15 %ig		
	Pergamentpapier	Eisen	10,0		NaOH 10 %ig		
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	?	?	Alkalisch	O	H_2
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	?	2,7—3,0	NaOH 13 %ig	O	H_2
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	?	?	Alkalisch	O	H_2
—	—	Platin	?	?	20 %iges K_2CrO_4 + H_2SO_4	O	—
—	—	— Blei	?	?	H_2SO_4	O	—
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe m. vegetabilischen Längsfasern	Eisen mit Granalien	?	?	NaOH 15 %ig	O	H_2
Leitende Scheidewände	Blei	Blei	2—4	2,45—3	H_2SO_4 12 %ig	O	H_2
	Eisenblechen mit durchlochtem Band unten	Eisen	2		NaOH 21° B oder KOH 16—18,5° B		
	Eisenblechen mit durchlochtem Band in der Mitte						
Leitende Scheidewände	Eisendrahtnetz	Eisen	?	2,5	Alkalisch	O	H_2
Undurchlässige Glocken	Glas	Silber- od. Platindraht	?	?	Verdünnte H_2SO_4	O	H_2
Undurchlässige Scheidewände	Isolierendem Material	Eisen	?	2,8—3,0	NaOH 15 %ig	O	H_2
Nichtleitende Rinnen	Nichtleitendem Material	Metall	?	?	?	O	H_2
Keine	Keines	Kohle	?	Lichtbogen	Wasser	O + H_2	
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	ca. 2	2,5	K_2CO_3 10 %ig	O	H_2
Nichtleitende Rinnen	Nichtleitendem Material	Eisen	?	?	NaOH	O	H_2
Undurchlässige Rohre	Glas oder Thon	Eisen	?	2,25	Alkalisch	O	H_2
		Hartblei		3,6—3,9	Schwefelsäure D = 1,235		

Lösung 20% K_2CrO_4, so soll keine Wasserstoffentwicklung auftreten. Von einer technischen Verwertung dieser Vorschläge kann schon mit Rücksicht auf den hohen Preis der angewandten Rohmaterialien keine Rede sein.

b) Durch Metallfällung an der Kathode.

Die Gewinnung von Sauerstoff auf elektrolytischem Wege ist endlich auch in der Weise möglich, dass ein Metallsauerstoffsalz mit unlöslichen Anoden unter gleichzeitiger Metallfällung an der Kathode elektrolytisch zerlegt wird. Dieses Metall müsste natürlich ein solches sein, dass bei entsprechender Stromdichte kompakte, dickere Schichten des Niederschlages bei gutem Nutzeffekte und ohne gleichzeitige, auch nur geringe Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden können. Durch diese Voraussetzung erscheint schon eine Reihe von Metallen, wie Zink, Nickel etc. ausgeschlossen. Am ehesten könnte diesen Bedingungen das Kupfer entsprechen, doch auch bei diesem Metalle wird einerseits, wenn man den Elektrolyten möglichst ausnützen will, eine sehr sorgfältige Betriebsüberwachung erforderlich werden, andererseits ist der Preisunterschied zwischen dem zu fällenden Metall und dem Metallsalze einer industriellen Verwertung des Verfahrens entgegen, endlich wird, da man die Lösungen nicht vollständig von dem Metall befreien kann und eine Nachsättigung mit Oxyden noch teurer käme, eine wertlose verdünnte Lösung der entsprechenden freien Säure, in welcher noch Reste des angewandten Metallsalzes enthalten sind, abfallen. Für Laboratoriumszwecke wurde die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen mit unlöslichen Anoden für Sauerstoffdarstellung von Hoffer[1]) empfohlen. Die Elektroden sind verschieden gross, die Stromdichte an der Kathode möglichst klein, an der Anode möglichst gross.

Kupferfällung.

Eine industrielle Anwendung sämtlicher in dieser Gruppe besprochenen Verfahren ist also für die Zwecke der elektolytischen Sauerstoffgewinnung nicht zu erwarten.

Chronologische Übersicht.

Nachdem im Vorstehenden wohl so ziemlich alle, teils nur in Vorschlag gebrachten, teils wirklich in die Praxis eingeführten Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung des Wassers besprochen worden sind, sei noch zur leichteren Übersicht eine Tabelle über dieselben gebracht (s. Tab. VIII Seite 88 u. 89), in welcher die Verfahren in chronologischer Reihenfolge nach der Zeit ihres Bekanntwerdens und unter Beifügung ihrer wesentlichsten Merkmale angeführt erscheinen.

1) Math.-naturw. Ber. aus Ungarn, Bd. 1 u. 2. — Ber. der deutschen chem. Ges. **22**, 168. — Die chemische Industrie **12**, 200.

IV. Anwendungen.

Aus den im vorhergegangenen Abschnitte enthaltenen Ausführungen **Allgemeines.** lässt sich entnehmen, dass die Frage einer industriellen Elektrolyse des Wassers zum Zwecke der Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff vom technisch-konstruktiven Standpunkte in mehrfachen Ausführungsformen als gelöst betrachtet werden kann. Wenn auch Verbesserungen an den Apparaten und Verfahren selbstredend nicht ausgeschlossen sind, so werden dieselben jedenfalls von keiner solchen Tragweite mehr sein, dass sie für die Anwendbarkeit der technischen Wasserelektrolyse als solche entscheidend sein dürften. Andererseits ist, wie Schmidt gelegentlich eines Vortrages ganz richtig bemerkte, die Anwendbarkeit solcher Verfahren sowohl durch die in der letzteren Zeit vielfach erschlossenen billigen Kraftquellen, als durch die speziell der Kohlensäureindustrie zu verdankenden Fortschritte in der Aufbewahrung, Kompression und Versendung der Gase viel diskutierbarer geworden.

Es erübrigt uns also noch, einzelne Anwendungsarten der besprocnenen Apparate und ihre Konkurrenzfähigkeit mit anderen Verfahren zu besprechen.

Ehe wir hierzu übergehen, wollen wir kurz die bei der Beschreibung der verschiedenen Verfahren gebrachten Daten über Anlage- und Betriebskosten kurz zusammenstellen.

Tabelle IX.

Anlagekosten pro 1 Kw. Energieaufnahme. **Anlagekosten.**

(Nur die Kosten der Elektrolyseure als solche berücksichtigt.)

System	Apparateneinheit			Preis Mk.	Mk. pro Kw.
	Ampère	Volt	Kilowatt		
Renard	365	2,7	0,98	80	82
Schmidt	15	65	0,975	1760	1805
	30	65	1,950	2400	1230
	60	65	3,900	3200	820
	100	65	6,500	4400	677
	150	65	9,750	7200	728
	15	110	1,65	1952	1182
	30	110	3,30	2800	848
	60	110	6,60	3840	582
	100	110	11,00	6000	545
	150	110	16,50	9600	582

System	Apparateneinheit			Preis Mk.	Mk. pro Kw.
	Ampère	Volt	Kilowatt		
Schmidt	15	220	3,30	3000	909
	30	220	6,60	4250	644
	60	220	13,20	7300	553
	100	220	22,00	10720	487
	150	220	33,00	17200	521
Schoop	175	3,6	0,63	277	439
Garuti	400	2,5	1,00	?	?
Siemens Brothers & Cie. und Obach	750	3,0	2,25	750	333
El. A.-G. vormals Schuckert & Co.	600	2,9	1,74	250	144

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die bipolar geschalteten Schmidtschen Apparate speziell bei kleineren Anlagen wesentlich teurer in den Anlagekosten zu stehen kommen, als die einpolig geschalteten Apparate. Dafür darf man aber nicht ausser Acht lassen, dass bei der bipolaren Schaltung ganz bedeutende Summen an Rohrleitungen, elektrischem Leitungsmateriale und Montage gespart werden. Dieser Unterschied springt am besten in die Augen, wenn man sich z. B. den Betrieb einer Anlage für die Füllung von Luftballons vorstellt. Ein normaler Militärballon beansprucht, um in 24 Stunden gefüllt zu werden, schon eine Anlage von ca. 200 Kw. Hierzu wären z. B. an Schmidtschen Apparaten des grössten Typs ca. 6—7 Stück erforderlich, während man Schoopsche Elektrolyseure ca. 320, Garutische 200, solche von Siemens Brothers & Obach gegen 90, und solche Schuckertschen Systems ca. 115 aufstellen müsste. Die geringen Differenzen in der Betriebsspannung sind hierbei, da es sich nur um einen rohen Vergleich handelt, vernachlässigt.

Ferner kommt beim Vergleich der Anlagekosten der Umstand in Betracht, dass, wenn nicht sehr grosse Anlagen aufgestellt werden, die eine genügende Anzahl von Hintereinanderschaltungen zulassen und den Anschluss an ein normales Gleichstrombeleuchtungsnetz ermöglichen, die einpoligen Apparate die Aufstellung einer besonderen, niedergespannten und relativ teureren Dynamomaschine sammt allem Zubehör erfordern.

Betriebskosten.

Für die Gestehungskosten des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs haben sich bei jenen Verfahren, welche für die industrielle Praxis vorläufig in Betracht kommen, gemäss den Ausführungen des vorangehenden Abschnittes und je nachdem, ob beide Gase, sei es als Knallgas oder

getrennt, oder nur eines derselben verwertet werden können, die nachstehenden Betriebskosten ergeben:

Tabelle X.

Gestehungskosten der Gase pro 1 cbm.

System	Knallgas		Wasserstoff		Sauerstoff		Bemerkungen
	1 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	5 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	1 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	5 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	1 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	5 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	
A. Reine Kraftkosten für die Elektrolyse ohne Kompression.							
1. Schmidt	0,04	0,20	0,06	0,30	0,12	0,60	
2. Schoop							
a) alkalisch	0,036	0,18	0,054	0,27	0,11	0,54	
b) sauer	0,062	0,31	0,093	0,46	0,18	0,93	
3. Garuti	0,042	0,21	0,062	0,31	0,12	0,62	
4. Siemens & Obach . .	0,049	0,24	0,074	0,37	0,147	0,735	
5. Schuckert	0,054	0,27	0,081	0,41	0,163	0,816	
B. Gesamt-Betriebskosten inklus. Amortisation und Zinsen, jedoch ohne Kompression.							
1. Schmidt	0,31	0,53	0,45	0,77	0,88	1,52	
2. Schoop (sauer)*) . .	0,16	0,46	0,23	0,60	0,47	1,22	*) Nur Kraft, ferner Amortisation und Zinsen nur für die elektrol. Anlage.
3. Garuti	0,20		0,30		0,60		Wohl ohne Generalunkosten.
5. Schuckert	0,15	0,37	0,22	0,54	0,44	1,09	Ohne Amortisation, Zinsen der Gasometer s. Zubehör u. ohne Generalunkosten.
C. Gesamt-Betriebskosten inklus. Amortisation und Zinsen, jedoch mit Kompression.							
1. Schmidt	1,15	1,42	1,53	1,88	2,75	3,46	
3. Garuti*)	0,226		0,34		0,68		*) Ohne Amortisation und Zinsen der Druckflaschen u. ohne Generalunkosten.

Anschliessend an die Gestehungskosten wäre noch einiger Faktoren zu gedenken, die bei den Betriebskosten unter Umständen nicht unbeträchtlich ins Gewicht fallen können.

Anodenverbrauch.

Eine Frage wäre zunächst die des Anodenverbrauches bei Anwendung von Eisenelektroden in alkalischen Lösungen. Die durch die meisten Konstrukteure elektrolytischer Wasserzersetzungsapparate verbreitete Ansicht, dass der Elektrodenverbrauch infolge des „passiven Zustandes" des Eisens praktisch vernachlässigt werden könne, scheint doch nicht

vollständig zutreffend zu sein. Diese Frage kam gelegentlich der Vorführung des Schmidtschen Apparates auf der VII. Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich zur Diskussion. Nach den Mitteilungen, die Heraeus auf Grund seiner Betriebserfahrungen mit einer Schuckertschen Anlage machte, ist der Anodenverbrauch nicht unbedeutend. Heraeus suchte die Ursache zunächst in einem Chlor- und Schwefelsäuregehalt der mit Rücksicht auf die Betriebskosten gewählten billigeren Natronlauge und ersetzte dieselbe durch die reiner zu beschaffende, wenn auch kostspieligere Kalilauge, ohne dass jedoch der Eisenverbrauch zurückgegangen wäre. Die Elektroden hielten nach wie früher nur ca. ein Jahr lang. Es dürfte also wohl zum Teil elektrolytische Ferratbildung anzunehmen sein, welchen Vorgang bekanntlich Haber[1]) in letzterer Zeit zum Gegenstande gründlicher Studien gewählt hat.

Schmidt giebt hingegen an, dass bei einem $2\frac{1}{2}$ Jahre im Betriebe gestandenen Apparate seines Systems die Elektroden nur ca. 1 mm an Stärke abgenommen hatten. Allerdings ist hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass Schmidt nicht Ätzalkalien, sondern kohlensaures Kali, dieses natürlich auch frei von Schwefelsäure und Chlor verwendet.

Kohlensäureabsorption.

Eine Änderung in den Betriebsausbeuten elektrolytischer Wasserzersetzungsapparate, welche mit Ätzalkalien als Elektrolyte arbeiten, kann zum Teile auch durch die Absorption von Kohlensäure aus der Atmosphäre bewirkt werden. Hierzu ist zu bemerken, dass die meisten modernen Apparate ohnehin die Berührung des Elektrolyten mit der Luft möglichst einschränken, dass ferner eine Schichte von Mineralöl über dem Elektrolyten gute Dienste leistet, und dass endlich bei jenen Apparaten, welche bei höherer Temperatur arbeiten, die über dem Elektrolyten lagernde Dampfschichte die Kohlensäure der Atmosphäre in genügender Weise abhält.

Explosionssicherheit.

Was die Explosionssicherheit der Gase anbelangt, so dürfte die Grenze bei Sauerstoff bei Gehalten von 90—95% liegen. Es sind also alle neueren Konstruktionen in dieser Beziehung vollständig einwandfrei.

Konkurrierende Verfahren.

Als Konkurrenten der elektrolytischen Wasserzersetzung treten drei Gruppen von Verfahren auf, nämlich:

1. andere elektrochemische Verfahren, bei welchen Sauerstoff oder Wasserstoff als Nebenprodukte gewonnen werden,
2. physikalische Verfahren,
3. rein chemische Verfahren.

a) Elektrochemische α) Wasserstoff.

Als Nebenprodukt elektrochemischer Verfahren tritt speziell der Wasserstoff in grossen Mengen auf. Sämtliche Verfahren, welche auf der elektrolytischen Zersetzung der Alkalichloride beruhen, entwickeln dieses

1) Zeitschr. f. Elektrochemie. 1900—1901.

Gas in bedeutenden Mengen. Von diesen Verfahren werden jene, welche ohne Trennung der Elektrodenräume arbeiten, also die Chloratfabrikation und die gewöhnlich als elektrische Bleiche bezeichnete Hypochloritdarstellung eine gesonderte Verwertung des Wasserstoffs kaum zulassen, da einerseits, besonders bei der elektrischen Bleiche die Installation meistens eine zu kleine ist, andererseits bei beiden Gruppen von Verfahren der Wasserstoff leicht durch anodische Produkte (Sauerstoff, Chlor u. s. w.) in nicht unbedeutenden Mengen verunreinigt sein kann. Bei jenen Verfahren hingegen, welche die Chloralkalien behufs getrennter Darstellung von Chlor und Alkali zersetzen, kann der Wasserstoff in reinem Zustande gewonnen werden. Bei denjenigen Arbeitsmethoden dieser Gruppe, welche sich der Diaphragmen bedienen (z. B. Elektronverfahren), wird allerdings das Auffangen des Wasserstoffs mit nicht sehr angenehmen Abänderungen in der Apparatur verbunden sein. Solche Verfahren sind in der Regel froh, wenn sie ihren Anodenraum ordentlich dicht bekommen. Ein Abdichten auch des Kathodenraumes wird sich jedenfalls bei der Auswechslung der Diaphragmen recht unangenehm fühlbar machen. Doch die Möglichkeit und Durchführbarkeit der Gewinnung des Wasserstoffs als Nebenprodukt ist jedenfalls gegeben. So brachten auch z. B. die Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall als Nebenprodukt gewonnenen, komprimierten Wasserstoff seinerzeit in den Handel, doch hat die Erzeugung später wieder aufgehört.

Am leichtesten ist die Gewinnung des Wasserstoffs als Nebenprodukt bei jenen elektrolytischen Alkaliverfahren, welche mit Quecksilberkathoden arbeiten. Da hier das Amalgam in einem vom Zersetzungsapparate getrennten Raume zerlegt wird, so braucht letzterer nur gasdicht verschlossen und mit den entsprechenden Rohrleitungen versehen zu werden.

Bei dieser Gelegenheit drängt sich dem Verfasser die Erinnerung an eine interessante Verwendung des bei der Amalgamzersetzung frei werdenden Wasserstoffes auf. Der Verfasser hatte einmal eine Störmersche Versuchsanlage in Aachen zu begutachten. Da bei der Kleinheit der Anlage an eine Verwertung des Wasserstoffs nicht zu denken war, benutzte Störmer denselben für eine empirische Kontrolle des Nutzeffektes im Zersetzungsapparate. Der Wasserstoff trat aus dem gasdicht verschlossenen Amalgamwaschapparate durch ein enges, senkrechtes Rohr aus, wurde angezündet, und die Höhe der längs einer empirischen Skala aufsteigenden Flamme gab einen approximativen Anhalt für den Nutzeffekt.

Sehen wir aus den oben angeführten Gründen von der Chloratfabrikation und der elektrischen Bleiche ab, so kann man den Kraftverbrauch der sonstigen Anlagen, welche auf der elektrolytischen Zersetzung

der Alkalichloride beruhen, mit rund 45000 Kw. annehmen. Setzt man als durchschnittliche Stromausbeute für sämtliche konkurrierenden Verfahren 80 % ein und nimmt die durchschnittliche Betriebsspannung mit 4,5 Volt an, so ergiebt dies ein tägliches Wasserstoffquantum von rund 80000 cbm, welches heute noch zum grössten Teile unbenutzt entweicht.

Für eine elektrolytische Wasserstofferzeugung als solche wäre also keine Aussicht auf Erfolg, wenn der steigende Konsum die Chlor- und Alkalianlagen veranlasst, ihren Abfallwasserstoff im komprimierten Zustande auf den Markt zu bringen. Ausgenommen sind natürlich jene Fälle, wo Verbrauchsstellen örtlich derart gelegen sind, dass sich der Transport komprimierten Gases mit Rücksicht auf die Frachtkosten verbietet.

β) Sauerstoff.

Als Konkurrent für den elektrolytischen Sauerstoff treten andere elektrochemische Verfahren wohl nicht auf. Es ist zwar die Möglichkeit gegeben, dass z. B. bei elektrometallurgischen Verfahren, welche mit unlöslichen Anoden arbeiten, Sauerstoff als Nebenprodukt auftritt. Derselbe wird jedoch meistens mit Wasserstoff, je nach dem besseren oder schlechteren Nutzeffekt der kathodischen Fällung verunreinigt sein.

b) physikalische α) Sauerstoff.

Von physikalischen Verfahren ist die Lindesche Methode der Gewinnung flüssiger Luft ein Konkurrent, mit welchem die elektrolytische Sauerstoffgewinnung zu rechnen hat. Nach Lindes neueren Mitteilungen[1]) ist er im stande, bei seinen kleineren Maschinen die flüssige Luft mit 3 H.P.-Stdn. pro kg, bei den grössten bisher gebauten Typs mit 2 H.P.-Stdn. pro kg zu erzeugen und hält er eine Ermässigung des Kraftbedarfes auf 1,5 H.P.-Stdn. pro kg für durchführbar. Die Gesamtkosten berechnet Linde bei grösseren Anlagen mit 10 ₰ pro kg. Hierbei sind aber natürlich die grossen Verluste, welche die flüssige Luft beim Transporte erleidet, nicht in Berücksichtigung gezogen.

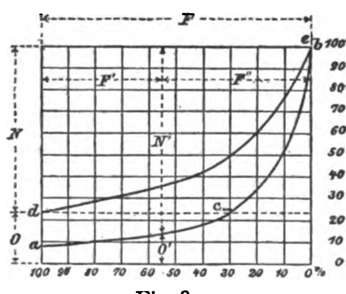


Fig. 85.

Die Möglichkeit, die flüssige Luft in stickstoff- und sauerstoffreiche Gasgemenge zu fraktionnieren, ist bekannt. Über diese Trennung bei Atmosphärendruck hat Linde die in Fig. 85 wiedergegebene Kurve aufgestellt. Bei Beginn der Verdampfung hat das Gasgemenge ca. 92 % *N* und 8 % *O*. Dieses Verhältnis ändert sich nach der Kurve *acb* bei fortschreitender Verdampfung. Die Kurve *dc* zeigt die Anreicherung des Flüssigkeitsrestes an Sauerstoff. Wird bei einer elektrolytischen Anlage der Wasserstoff ebenfalls entsprechend verwertet, so kann dieselbe nach

1) Zeitschr. des Vereins deutscher Ing. 1900, 70.

bisherigen Betriebsergebnissen mit Lindeluft, gleiche Kraftpreise in Vergleich gezogen, konkurrieren, da die Elektrolyse um das geringere Anlagekapital, mithin mit geringeren Amortisationsquoten und Zinsen im Vorsprung ist. Ungünstiger wird das Verhältnis, wenn der Wasserstoff nicht verwertet werden kann. Noch weiter zu gunsten der Lindeluft wird sich das Verhältnis verschieben, wenn sich die Hoffnungen dieses Erfinders, nach neueren, noch nicht durchgeführten Konstruktionsprinzipien 1 cbm Gas mit 50 % Sauerstoff für 1 H.P.-Stde. herzustellen, verwirklichen sollten. Für diesen Fall rechnet Linde die Gesamtkosten für 1 cbm 50%igen Sauerstoffs mit 2,5 ₰, worin die hierfür in Aussicht genommene 1 H.P.-Stde. mit 1,2 ₰ eingesetzt ist.

Konkurrenzfähig bleibt der elektrolytische Sauerstoff ohne Zweifel in allen jenen Fällen, wo es auf reine Gase ankommt, da die flüssige Luft im besten Falle die Herstellung eines Gasgemisches zulässt, welches 70—75 % Sauerstoff enthält. Auch bei kleineren Installationen wird die Elektrolyse aller Voraussicht nach das Feld behaupten.

c) chemische α) Wasserstoff. Die rein chemischen Methoden der Wasserstofferzeugung erstrecken sich im grossen und ganzen auf die Auflösung von Metallen (Eisen, Zink u. s. w.) in Säuren. Diesen Verfahren ist die elektrolytische Darstellung, wie später noch ausführlicher dargelegt wird, technisch und ökonomisch überlegen.

β) Sauerstoff. Die chemischen Verfahren der Sauerstofferzeugung, welche darauf beruhen, den Sauerstoff der Luft in chemische Verbindungen eintreten zu lassen, welche denselben wieder leicht abzugeben in der Lage sind, also die Verfahren, welche sich des Baryumsuperoxydes, der Orthoplumbate, des mangansauren Natrons u. s. w. bedienen, liefern ebenfalls nur ein unreines Produkt von ca. 85—90 % Sauerstoff und gilt also bezüglich derselben das von der Lindeluft gesagte.

Die Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verbindungen wie Quecksilberoxyd, Kaliumchlorat, Mangansuperoxyd, dichromsaurem Kalium u. s. w. kommen derzeit als Konkurrenten nicht mehr ernstlich in Betracht.

Kompression. Bezüglich der Kompression der Gase wäre noch zu erwähnen, dass mit derselben gewöhnlich nicht über 100—110 Atmosphären gegangen wird, nur in Ausnahmefällen kommt ein Druck bis zu 200 Atmosphären in Anwendung. Einige Details über Kompressionsanlagen bringt M. U. Schoop in seiner kürzlich erschienenen Brochüre.[1]) Die Druckflaschen werden gewöhnlich für einen Inhalt von 10—250 l erzeugt. Das Gewicht derselben beträgt im Durchschnitt 10 kg auf 1 cbm Gas.

1) M. U. Schoop: Die industrielle Elektrolyse des Wassers. 1901.



Auf die gangbarsten Grössen von Druckflaschen bezieht sich die nachstehende, der erwähnten Brochüre entnommene Tabelle:

Tabelle XI.

Länge in m	Äusserer Durchmesser in m	Ungefähres Gewicht in kg	Wasser in Liter	Preis der leeren Flaschen Mk.
0,432	0,076	6	1,40	24,—
0,609	0,102	11	3,68	27,—
0,600	0,140	20	7,00	30,—
0,930	0,140	20	11,00	33,—
1,346	0,140	40	16,70	47,—
1,090	0,203	45	26,80	60,—
2,000	0,205	73	50,00	80,—

Einzelne Lieferanten versehen in zweckmässiger Weise behufs Hintanhaltung folgenschwerer Verwechslungen die Druckflaschen für Sauerstoff mit Rechtsgewinde, jene für Wasserstoff mit Linksgewinde und schwarzen Düsen.

Spezielle Anwendungen.

Die Anwendungen des Sauerstoffs und Wasserstoffs, respektive des Knallgases sind allgemein bekannt und sollen hier als Schluss dieser Monographie kurz zusammengefasst und einige neuere Vorschläge etwas ausführlicher erwähnt werden.

1. Knallgas. a) Hohe Temperaturen.

1. Knallgas.

a) Für hohe Temperaturen, insbesondere Metallbearbeitung: Diese Anwendungsart reicht bis auf die Arbeiten Claire-Devilles zurück, Platin in der Knallgasflamme zu schmelzen. In manchen Fällen kann der elektrische Ofen durch die Knallgasflamme ersetzt werden, und sei diesbezüglich an die Versuche über Darstellung von Carbid ohne Strom erinnert. Neuerer Zeit gewinnt auch die Frage der Verwendung von Knallgas beim Glasofen wieder an Interesse. Auch die bei der Beschreibung der Apparate angeführten Versuche Ascherls bewegten sich in dieser Richtung. Die Herstellung grosser Glasgefässe aus Glasplatten und Verschmelzen der Kanten mit der Knallgasflamme wird in England industriell durchgeführt.

In der Metallbearbeitung hat sich die Knallgasflamme in vielen Fällen dort einen bevorzugten Platz erobert, wo die Natur des Metalles kohlenstoffhaltige Gase selbst unter Zumischung von Sauerstoff ausschliesst. Ein Kohlenstoffgehalt verhindert in manchen Fällen entweder ganz die Lötung oder beeinträchtigt die Eigenschaften des zu lötenden Metalles. Auch Reparaturen an Wasserröhrenkesseln können mit der Knallgasflamme leicht durchgeführt werden.

Das Löten des Bleies soll weiter unten bei den Anwendungen des Wasserstoffes besprochen werden, nachdem hierzu nicht eigentlich Knallgas, sondern ein sauerstoffärmeres Wasserstoff-Sauerstoffgemisch verwendet wird.

b) Beleuchtung: für derartige Zwecke wird das Knallgas schon lange als sogenanntes Drummondsches Kalklicht verwendet und hat sich für spezielle Zwecke ein, wenn auch beschränktes Anwendungsgebiet erhalten. In dem letzten spanisch-amerikanischen Kriege soll es für Scheinwerfer wieder in grösserem Massstabe verwendet worden sein.

b) Beleuchtung.

Für allgemeine Beleuchtungszwecke konnte es bisher niemals Fuss fassen, trotz der regen Thätigkeit, die diesbezüglich manche Erfinder dafür entfalteten. Die Haupthindernisse dürften wohl in der grossen Explosionsgefahr und in den Schwierigkeiten, entsprechend dauerhafte Glühkörper zu erzeugen, zu suchen sein. Die Versuche nach dieser Richtung wurden jedoch nicht aufgegeben. So liegt z. B. dem Verfasser eine in jüngster Zeit eingereichte österreichische, am 15. Mai 1901 ausgelegte Patentanmeldung Urbanitzkys vor.

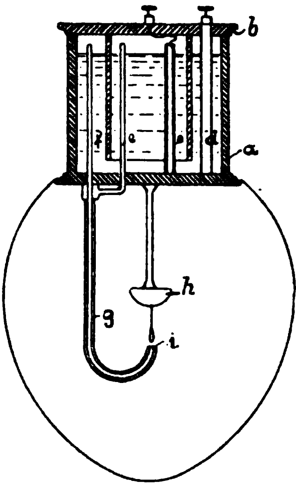


Fig. 86.

Nach dieser Anmeldung soll die Elektrolyse des Wassers in jeder Lampe selbst erfolgen und das Knallgas einen Glühkörper zum Glühen bringen. In der in Fig. 86 dargestellten Zeichnung bezeichnet *a b* die Zersetzungszelle, *c d* die Elektroden, *e f* die Gasableitungsrohre, die sich zu dem Doppelrohre *g* vereinigen, *h* den Glühkörper, während *i* eine Zündvorrichtung für das Knallgas andeutet.

Ganz abgesehen von den konstruktiven und betriebstechnischen Schwierigkeiten, scheint der Anmelder ganz vergessen zu haben, zu welchen Zuleitungsquerschnitten er gelangen würde, wenn zu jeder einzelnen Lampe niedergespannter Gleichstrom (2,5 — 3 Volt) für die Wasserzersetzung zugeführt werden müsste.

c) Sprengzwecke. Nicht so allgemein bekannt sind die Versuche, das Knallgas für Sprengzwecke zu verwenden.

c) Sprengzwecke.

Bereits im Jahre 1893 waren durch die Siemens & Halske A.-G. in Wien Versuche in Angriff genommen worden, die Elektrolyse direkt zu Sprengzwecken zu verwenden. Die ersten Versuche bezweckten, an Ort und Stelle der Zündung in kleinen, entsprechend dichten Kapseln elektrolytisch Halogenstickstoffverbindungen zu erzeugen. Später wurden

die Versuche auf komprimiertes Knallgas ausgedehnt. Als Zersetzungsapparat dienten bei den Versuchen sehr starkwandige, birnenförmige, mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Glaskölbchen, Fig. 87.

Diese wurden mit dem Elektrolyten soweit gefüllt, dass die Platindrähte nicht ganz eintauchten, und hierauf zugeschmolzen. Zum Zwecke der Zündung wurde nach beendigter Elektrolyse von der für diesen Zweck dienenden Stromquelle auf den Stromkreis eines Induktoriums umgeschaltet. Für grössere Versuche wurden dann gedrehte Stahlkapseln von der in Fig. 88 dargestellten Form in Verwendung genommen. Die Angelegenheit wurde jedoch, in erster Linie wegen Patentschwierigkeiten, nicht weiter verfolgt.

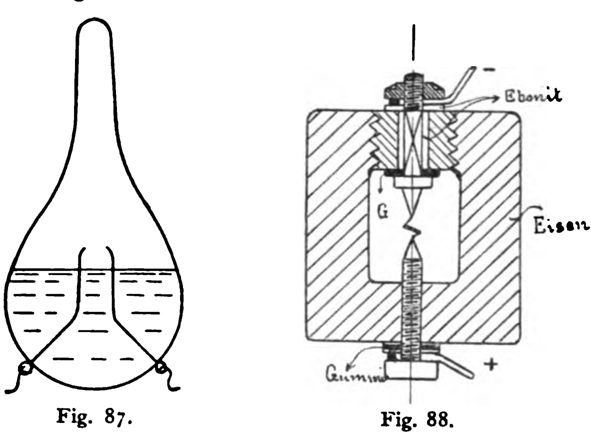


Fig. 87. Fig. 88.

Den gleichen Gedanken suchte Ochsé zu verwerten.[1]) Derselbe verwendete Stahlcylinder von 180 mm Länge, welche durch einen Pfropfen, der die Elektroden und die Zündung trug, verschlossen waren. Diese Hülsen konnten einem Druck bis zu 1200 Atmosphären widerstehen und enthielten 22,5 g Wasser und 2,5 g Natronlauge. Bei 8—10 Volt Klemmenspannung wurde eine Stromstärke von 0,8—1 Ampère erreicht. Die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis 20 g Wasser zersetzt waren, und hierauf die Explosion des Knallgases durch den Induktionsfunken eingeleitet. Die sprengende Wirkung einer solchen Patrone soll ca. 150 g eines der modernen, unter Zusatz von Ammoniumnitrat hergestellten Sicherheitssprengstoffe (Roburit, Bellit, Securit u. s. w.) entsprochen haben. Den gleichen Gedanken hat später Cornara in der englischen Patentschrift Nr. 30253 vom 21. Dezember 1897 niedergelegt. Nur die Form der Patrone ist etwas modifiziert.

1) D. R. P. 67153. — Jacobsen, Repertorium 1893. I. 238. — El. Engineer, London. XXVII. No. 19. 13. Mai 1898. — Elektrochem. Ztschr. 1898—99. 127.

In der letzten Zeit scheint man von den Versuchen, das komprimierte Knallgas in der Patrone selbst elektrolytisch herzustellen, wieder abgekommen zu sein. Die Versuche über Knallgasverwendung für Sprengzwecke bewegen sich jetzt mehr in der Richtung, das Knallgasgemenge ausserhalb der Patronen zu erzeugen und in denselben erst mechanisch zu komprimieren.

Als Beispiel einer solchen Patrone sei der mit D. R. P. 107531 geschützte Boehmsche Füllverschluss für Knallgassprengpatronen, Fig. 89, ausgeführt.

In derselben bezeichnet:

1 das Patronengehäuse,
2 den aufgeschraubten Hauptverschluss,
3 den Dichtungspfropfen,
4 die eine Zündelektrode,
5 ein zum Füllen dienendes Stahlrohr, zugleich zweite Zündelektrode,
6 den Glühfaden,
7 den Schraubstutzen zum Anschrauben der Luftpumpe,
8 die Schraube zum Anziehen der Zugspindel,
9 die Zugspindel,
10 den Dichtungskonus.

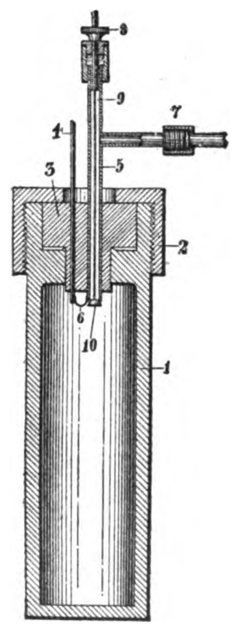


Fig. 89.

Von einer definitiven Einführung der Knallgassprengung, sei es durch direkte oder durch indirekte Erzeugung des Gases, kann bisher nicht gesprochen werden.

2. Wasserstoff.

2. Wasserstoff.

a) Luftschiffahrt: Für diesen Zweck wird der Wasserstoff schon seit langer Zeit verwendet, und ist in dieser Beziehung die elektrolytische Wasserstofferzeugung allen anderen Darstellungsmethoden weitaus überlegen. Für Zwecke der Luftschiffahrt soll der Wasserstoff so rein als möglich sein, damit der Auftrieb des Ballons bei möglichst kleinem Balloninhalt der erreichbar grösste wird. Dadurch wird einerseits an teurem Ballonmaterial, andererseits an Transportkosten für das komprimierte Gas gespart. Nun ist der auf chemischem Wege aus Eisen und Schwefelsäure dargestellte Wasserstoff nahezu doppelt so schwer als das reine Gas (160:89), während Elektrolytwasserstoff leicht um nur 25 % schwerer als das reine Gas erhalten werden kann.[1]) Bis heute stellen schon die italienischen, französischen und schweizer Heeresverwaltungen

a) Luftschiffahrt.

---

1) W. Dürer, Elektrochemische Zeitschr. VIII. (1901), 2.

ihren Wasserstoff für Ballonzwecke elektrolytisch her. Die deutsche Armee verwendet komprimierten Abfallwasserstoff von elektrolytischen Chlor-Alkali-Anlagen.

b) Lötzwecke.

b) Lötzwecke: Hier kommen in erster Linie die Anwendungen in der Accumulatorentechnik und der Schwefelsäurefabrikation zum Zwecke der Bleilötung in Betracht.

Blanke Bleioberflächen können bekanntlich mit dem Lötrohr mit einer Wasserstoffluftflamme leicht gelötet werden. Der hierzu erforderliche Wasserstoff wurde früher ausschliesslich aus Rohzink und verdünnter Schwefelsäure (15—20 %ig) hergestellt. Es würde hier zu weit führen, die gebräuchlichsten, hierzu benutzten chemischen Entwicklungsapparate für Wasserstoff anzuführen und sei diesbezüglich auf die Litteratur verwiesen.[1])

Einer der Hauptübelstände des chemischen Verfahrens liegt in dem Umstande, dass beim Auflösen des Zinks sämtliches in der Schwefelsäure enthaltene Arsen nach der Gleichung

$$As_2O_3 + 6\,H_2SO_4 + 6\,Zn = 2\,AsH_3 + 3\,H_2O + 6\,ZnSO_4$$

in Arsenwasserstoff übergeht. Da Gehalte von $^1/_2$ % Arsen in der Schwefelsäure gar nicht so selten sind, so ist es leicht erklärlich, dass das andauernde Arbeiten unter solchen Umständen an den chemischen Wasserstoffentwicklern, die noch dazu oft undicht sind und aus denen nicht selten aus abgelöschten und nicht abgedrehten Brennern unverbranntes Gas entweicht, von den unangenehmsten sanitären Folgen für die Arbeiter sein kann. Es wurde daher auch von Accumulatorentechnikern vorgeschlagen, den chemisch dargestellten Wasserstoff durch glühende Kupferrohre zu leiten und hierauf abzukühlen, wobei das Arsen abgeschieden wird oder ihn durch Waschen mit Kaliumpermanganatlösung vom Arsen zu befreien.[2])

Diese sanitären Übelstände werden natürlich bei der elektrolytischen Wasserstoffdarstellung vollständig vermieden. Auch ist die Explosionsgefahr in den Apparaten selbst bei dieser Art der Herstellung eine geringere. Endlich kann bei der Verwendung elektrolytischer Wasserstoffgeneratoren auch der gleichzeitig entwickelte Sauerstoff an Stelle der Luft in der Gebläseflamme verwendet werden, was eine Zeitersparnis von ca. 50 % bei Lötung zur Folge hat.

Doch auch in ökonomischer Beziehung ist hier die Elektrolyse gegenüber der chemischen Darstellung im Vorteil.

Für 1 kg Zink, welches man heute wohl mit 35 Pf. berechnen muss, sind 2 kg Schwefelsäure oder rund 14 Pf. erforderlich. Für diese

---

1) Z. B. P. Schoop: Die Sekundärelemente II. 1895, 41. — Zeitschr. f. Elektrochemie II. (1895—96), 203.

2) P. Schoop: Die Sekundärelemente II. 1895, 45.

Ausgabe von in Summa 49 Pf. sind theoretisch 32 g oder nicht ganz 360 l Wasserstoff erhältlich. Da jedoch Zink und Säure nicht vollständig ausgenutzt werden, kann man annehmen, dass 800 Ampèrestunden zur elektrolytischen Erzeugung des gleichen Wasserstoffvolumens genügen. Bei 2,5 Volt Klemmenspannung sind also 2 Kilowattstunden oder nach den bereits mehrfach angewandten Kraftpreisen 2—10 Pf. an Kraftkosten erforderlich.

Die Gesamtkosten für die Lötung stellen sich nach den Betriebsergebnissen verschiedener Accumulatorenfabriken bei der Lötung mit elektrolytischen Apparaten circa um die Hälfte billiger, als bei chemischer Wasserstoffentwicklung. Ausser der Ersparnis an Gaskosten und Zeit kommt hierbei auch der Wegfall von Hilfsarbeitern in Betracht.

Für Montagen ausserhalb der Fabrik müssen die Gase natürlich komprimiert werden, doch sind die an Gasflaschen zu transportierenden Gewichte nicht grösser, als solche bei den chemischen Entwicklungsapparaten in Betracht kommen.

Über das Bleilöten mit komprimiertem Wasserstoff bezw. Sauerstoff hat M. U. Schoop vor kurzem eine interessante, ausführliche Abhandlung veröffentlicht.[1]) Da dieselbe sich jedoch auf die elektrolytische Erzeugung der Gase nicht erstreckt, sondern lediglich deren Verwendung nach erfolgter Kompression behandelt und diesbezüglich ausführliche Bedienungsvorschriften bringt, sei hier nur auf die Originalarbeit verwiesen.

Erwähnt mag noch werden, dass, nachdem die Lötflamme reduzierende Eigenschaften haben muss, bei der Verwendung elektrolytisch erzeugter Gase sich ein geringer Sauerstoffüberschuss ergiebt. An Stelle des Verhältnisses $1 H : {}^1/_2 O$, in welchem der Elektrolyseur die Gase liefert, wurden dieselben im Verhältnisse $1 H : {}^1/_8 O$ konsumiert.

Lötungen mittels Lötkolbens und eines leichtflüssigen Lots treten ja auch mit der Wasserstofflötung mehrfach in Konkurrenz, doch ist hierbei nach Angabe von Fachleuten[2]) eine reinere Bleioberfläche erforderlich, und soll auch die Güte der Lötung gegenüber der autogenen Verbindung des Bleis zurückstehen, ganz abgesehen von den sanitären Übelständen, welche der Quecksilbergehalt des leichtflüssigen Lotes im Gefolge hat.

Für die Schwefelsäureindustrie ist die Wasserstofflötung mit elektrolytischen Generatoren, insbesondere mit Rücksicht auf die schnelle Durchführbarkeit senkrechter Nähte, von Wichtigkeit.

Mit sehr gutem Erfolge bedient sich Heraeus in Hanau einer Gebläseflamme mit grossem Wasserstoffüberschuss für die autogene Verbindung des Aluminiums. Die auf der Pariser Ausstellung vorgeführten Probestücke haben berechtigtes Aufsehen erregt.

1) Zeitschr. f. Elektrotechnik, Wien, XIX. (1901), 224.

2) Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde, Nr. 12, 1900.

c) Beleuchtung.

c) Beleuchtung. Die Versuche, den Wasserstoff zu Beleuchtungszwecken zu verwenden, reichen bis in das Jahr 1846 zurück, wo Gillard in Frankreich vorübergehend ein Verfahren einführte, nach welchem Platinnetzkörbchen durch brennenden Wasserstoff zur Weissglut gebracht wurden. Ein definitiver Erfolg wurde ebensowenig erreicht, wie durch die späteren Versuche Whites und Leprinces über die Anwendung karburierten Wasserstoffs. In der letzten Zeit hat speziell Schmidt die Verwendung des Wasserstoffs für Beleuchtungszwecke in Verbindung mit dem Auerschen Glühstrumpfe wieder aufgegriffen.

Schmidt hat seine Ansichten über diesen Punkt zuerst vor der VII. Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich 1900 entwickelt, und entspann sich damals eine lebhafte Debatte über den Gegenstand, in welcher speziell Nernst die hohe Beanspruchung der Glühstrümpfe durch das Wasserstoffgas, und Förster die schwierige Ventilfrage gegenüber den Ausführungen Schmidts ins Treffen führte.

Von den Ansichten Schmidts, die derselbe dem Verfasser in einer längeren privaten Mitteilung in liebenswürdigster Weise ausführlich ergänzte, sei nachstehend im Auszuge das wichtigste wiedergegeben:

Die vorzüglichsten Eigenschaften des Wasserstoffs, welche denselben für Beleuchtungszwecke gut geeignet erscheinen lassen, sind seine Unschädlichkeit für den Organismus, die hohe Verbrennungswärme, das geringe Gewicht, die relativ hohe Entzündlichkeit, die leichte Fortleitbarkeit und die chemische Inaktivität desselben gegen das Installationsmaterial. Seine Verbrennung erzeugt nur Wasserdampf, keine übelriechenden Produkte, und entzieht der Atmosphäre die geringste Sauerstoffmenge. Die Flamme ist zwar nichtleuchtend, bringt aber einen Auerschen Glühkörper zur hellsten Weissglut, wobei ein solcher gewöhnlicher Grösse die für die meisten Zwecke viel zu hohe Lichtmenge von mehreren hundert Normalkerzen erzeugt.

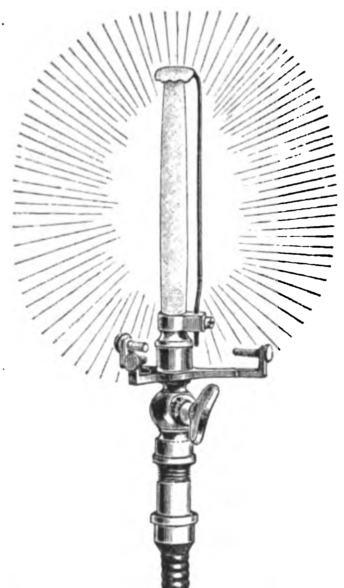


Fig. 90. Brenner für Wasserstofflicht.

Schmidt verwendet daher für seine Beleuchtungsversuche bedeutend kleinere Glühstrümpfe von ca. 6 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser, von denen einer in Fig. 90 dargestellt ist. Durch die kleineren Dimensionen ist der Glühkörper widerstandsfähiger gegen Erschütterungen.

Der von Nernst eingeworfene Übelstand der stärkeren Inanspruchnahme des Glühkörpers durch die Wasserstoffflamme wird nach Ansicht Schmidts durch den Umstand ausgeglichen, dass der Wasserstoff keinerlei Verunreinigungen, wie Eisenverbindungen, Staub u. s. w. enthält, welche die Dauer der Glühstrümpfe ebenfalls beeinträchtigen. Die für die Beleuchtungstechnik unangenehme Eigenschaft der Geruchlosigkeit teilt der Wasserstoff mit dem Wassergas und könnte dieselbe beim Wasserstoff in gleicher Weise, wie dies heute beim Wassergas üblich ist, z. B. durch geringe Mengen von Merkaptandampf umgangen werden.

Die hohe Verbrennungstemperatur des Gases hat einen ausserordentlich kleinen Gasverbrauch zur Folge.

Schmidt vergleicht in seinen Ausführungen den Wasserstoff in erster Linie mit Leuchtgas und Acetylen, und will die Überlegenheit des ersteren insbesondere durch nachstehende Thatsachen beweisen:

1. Sanitäre Vorteile, da nur Wasserdampf als Verbrennungsprodukt entsteht, und geringste Sauerstoffentziehung aus der Atmosphäre bei wesentlich kleinerer Wärmeentwicklung stattfindet.

2. Bedeutend geringere Rohrquerschnitte. Dieselben sind, auf gleichen Druck und gleiches Volumen bezogen, achtmal kleiner als bei Leuchtgas und zehnmal kleiner als bei Acetylen. Auf transportierte Normalkerzen bezogen sind die Rohrquerschnitte gegenüber den gleichen Gasen bei Wasserstoff nur $^1/_{15}$ und $^1/_9$.

3. Bedeutend leichtere, gefahrlose Komprimierbarkeit auf mehrere hundert Atmosphären ohne Änderung der Eigenschaften, während Leuchtgas durch Kompression entwertet wird, die für die Waggonbeleuchtung verwendeten Öl- und Fettgase nur Kompressionen bis 10 Atmosphären zulassen und das Acetylen eine höhere Verdichtung als auf 2 Atmosphären wegen der Explosionsgefahr ausschliesst.

4. Die Möglichkeit höheren Druckes in den Rohrleitungen, so dass die Flamme in jeder Richtung, auch nach unten brennen kann, was schon bei 200 mm Wassersäule durchführbar ist.

5. Geringere Explosionsgefahr, da dieselbe bei Wasserstoff erst bei einem Luftgehalte von 9,5 %, hingegen bei Acetylen bei 3,8 %, bei Leuchtgas bei 8 % beginnt und das Diffusionsvermögen des Wasserstoffs ein 20 mal grösseres als das der Luft ist, der Ausgleich ausgeströmten Gases also sehr rasch stattfindet.

Bezüglich der Kosten der Wasserstoffbeleuchtung giebt Schmidt im Vergleich mit den beiden erwähnten Gasarten nachstehende Vergleichszahlen an.

Bei Leuchtgas verbraucht man bei einem Heizwerte von 5500 Kalorien im Auerbrenner 2,1 l, bei 220 mm Druck 1 l Gas, bei Wasseroff

etwas unter 1 l, bei Acetylen 0,75 l und bei der praktisch bisher nicht durchführbaren Verbrennung derselben im Auerstrumpf 0,36 l Gas pro Normalkerzenstunde.

Da natürlich der Gaskonsum je nach der Flammenstärke schwankt, nimmt Schmidt auf Grund von Versuchsresultaten für kleine Brenner 1,5, für grosse 1 l, im Mittel 1,25 l Wasserstoffkonsum pro Kerzenstunde an.

Mit Rücksicht auf die in beiden Fällen stattfindende Erzeugung mit Hilfe der Elektrizität, drängt sich in erster Linie der Vergleich zwischen dem Wasserstofflicht und dem Calciumcarbid, resp. Acetylen auf. Es liefert ein Kilowatttag 4 cbm Wasserstoff = 3200 Kerzenstunden einerseits und 4 kg Calciumcarbid = 1200 l Acetylen = 1600 Kerzenstunden andererseits. Hierbei ist aber der bedeutend höhere Verbrauch an Rohmaterialien und Elektroden bei der Carbiderzeugung im Vergleich zur Wasserelektrolyse noch nicht berücksichtigt. Um zu einer genaueren Vergleichsbasis zu gelangen, geht Schmidt vom Marktpreise des Calciumcarbids aus, und rechnet denselben mit rund 26 Pf. pro kg mit einem Selbstkostenpreise von 14,5 Pf. Von letzterem entfallen rund 5 Pf. auf das Rohmaterial und dessen Vorbehandlung, so dass also 9,5 Pf. für Strom, Öfen und deren Unterhaltung, sowie für Generalunkosten erübrigen. Rechnet man den Strom mit 4 Pf., so ergiebt sich der ohnedies nur bei sehr billigen Kraftanlagen mögliche Preis von 0,66 Pf. pro Kilowattstunde.

Mit einem Selbstkostenpreise von 14,5 Pf., wofür 1 kg Calciumcarbid = 400 Stundenkerzen erhältlich ist, können nun elektrolytisch 1540 l Wasserstoff = 1230 Stundenkerzen erhalten werden.

Gegenüber dieser besseren Kraftausnutzung durch die Wasserstofferzeugung kommt aber die leichtere Aufspeicherungs- und Transportfähigkeit des Calciumcarbids in Betracht. Mit Berücksichtigung des Kraftverbrauches für die Kompression des Wasserstoffs, Frachtkosten für Transport und Rücktransport der Druckflaschen (10 kg pro cbm) und Amortisation derselben bei 20 Transporten pro Jahr, kommt Schmidt zu nachstehender Vergleichsrechnung.

Selbstkosten von 10000 Kerzenstunden auf 500 km Entfernung transportiert:

Aus Carbid:		Aus Wasserstoff:	
26 kg Carbid	3,60 Mk.	12,5 cbm Wasserstoff . . .	1,18 Mk.
Verpackung	0,40 „	Kompression	0,10 „
Entwicklung des Acetylens, Reinigung u. Apparatenzinsen	0,40 „	Flaschenzinsen	0,65 „
		Entleerung und Ventile . .	0,08 „
Fracht auf 500 km	0,50 „	Fracht u. Rückfracht, 500 km	2,50 „
	4,90 Mk.		4,51 Mk.

Es ist daraus ersichtlich, dass 500 km Entfernung schon so ziemlich die Grenze der Konkurrenzfähigkeit des Wasserstoffs gegenüber dem Acetylen bedeuten.

Bei kleinen Entfernungen würde man natürlich zur Rohrleitung greifen. In welchem Umfange sich hier Betriebsschwierigkeiten in Bezug auf genügend gasdichte Rohrleitungen ergeben, lässt sich bei dem versuchsweisen Stadium der Frage noch nicht übersehen.

d) Motorische Zwecke.

d) Motorische Zwecke: Die naheliegende Verwendung des Wasserstoffs für motorische Zwecke wurde ebenfalls schon mehrfach in Betracht gezogen, ohne dass aber bisher nennenswerte Resultate erzielt worden wären.

3. Sauerstoff.

3. Sauerstoff.

Was endlich die Anwendungen des Sauerstoffs anbelangt, so ist es keine Frage, dass bei genügend billigen Preisen sich eine ganze Reihe ausgedehnter Verbrauchsmöglichkeiten ergeben würde. Die Beschleunigung von Oxydations- und Verbrennungsprozessen ist ja in vielen Fällen ein rege erstrebtes Ziel. Wird doch heute schon in manchen Stahlwerken elektrolytischer Sauerstoff versuchsweise an Stelle der Luft beim Bessemern verwendet. Selbst bei verschiedenen Hochofenprozessen hat man an die Anwendung desselben gedacht, wenn man sich auch der Schwierigkeiten vollauf bewusst ist, die hierdurch in der Auswahl des Ofenmaterials entstehen würden.

In der Glasindustrie haben Versuche gezeigt, dass durch Einleiten von Sauerstoff in die flüssige Gasmasse ohne Beeinträchtigung der Glasqualität 40 bis 50% an Arbeit, Zeit, Brennstoff und Abnutzung erspart werden können. Eine ausgedehnte Anwendung des Sauerstoffs in der Schwefelsäureerzeugung nach dem Kontaktverfahren ist wohl auch nur eine Frage der Zeit.

In der organischen Technologie wird Sauerstoff schon mehrfach verwendet. So dient er z. B. teils als solcher, teils als Ozon zum Altern von alkoholischen Getränken, zur Herstellung von Firnissen, zur Reinigung von Leuchtgas. In neuerer Zeit wurde Sauerstoff zur Milchkonservierung mehrfach versuchsweise in Anwendung gebıacht, in dem die frisch gemolkene Milch unter einem Drucke von 5—6 Atmosphären mit Sauerstoff gesättigt und unter diesem Drucke einige Stunden stehen gelassen wurden. Nach Ermässigen des Druckes auf 2 Atmosphären ist dann die Milch versandtbereit.

Bei der Darstellung des Ozons wird man in allen jenen Fällen Sauerstoff an Stelle von Luft verwenden, in welchen man das Auftreten von Stickstoffverbindungen in den mit Ozon zu behandelnden Produkten vermeiden will.

Endlich wird komprimierter Sauerstoff in der Medizin und Hygiene mehrfach gebraucht, insbesondere zur Luftverbesserung in Räumen, wo eine Lufterneuerung nicht möglich ist, also z. B. in Bergwerken und bei Bränden, oder unter Umständen, wo zu stark verdünnte Luft die Atmung, wie z. B. bei Ballonfahrten, erschwert.

Auf eine Besprechung der Analyse der für unseren Gegenstand in Frage kommenden Gase einzugehen, würde wohl den Rahmen dieser Veröffentlichung überschreiten, und sei diesbezüglich auf die zahlreichen Spezialwerke verwiesen.[1]

Es erübrigt daher dem Verfasser nur noch die angenehme Pflicht, den Herren Dr. Hammerschmidt-Nürnberg, Dr. Schmidt-Zürich und M. U. Schoop-Köln für die Beschaffung von Originalmaterial, und Herrn Dr. Abel-Wien für freundliche Unterstützung beim Lesen der Korrekturen herzlichst zu danken.

1) Bunsen: Gasometrische Methoden. — W. Hempel: Gasanalytische Methoden, II. Auflage, 1890. — Cl. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, III. Auflage, 1901. — B. Neumann: Gasanalyse und Gasvolumetrie, 1901.

V. Anhang.

Tabelle XII.

Reduktion der Gasvolumina auf einen Barometerstand von 760 mm.

(Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, I [1899] Anhang, pag. 12—17). Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0—12° um 1 mm, für 13—19° um 2 mm, für 20—25° um 3 mm zu vermindern.

760	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	762	764	766	768	770	760
1	0,961	0,963	0,966	0,968	0,971	0,974	0,976	0,979	0,982	0,984	0,987	0,989	0,992	0,995	0,997	1,003	1,005	1,008	1,011	1,013	1
2	1,921	1,926	1,932	1,937	1,942	1,947	1,953	1,958	1,963	1,968	1,974	1,979	1,984	1,989	1,995	2,005	2,011	2,016	2,021	2,026	2
3	2,882	2,889	2,898	2,905	2,913	2,921	2,929	2,937	2,945	2,953	2,960	2,968	2,976	2,984	2,992	3,007	3,016	3,024	3,032	3,039	3
4	3,842	3,852	3,864	3,874	3,884	3,895	3,905	3,916	3,926	3,937	3,947	3,958	3,968	3,979	3,990	4,010	4,021	4,032	4,042	4,052	4
5	4,803	4,816	4,830	4,842	4,855	4,868	4,882	4,895	4,908	4,921	4,934	4,947	4,960	4,974	4,987	5,013	5,026	5,040	5,053	5,066	5
6	5,763	5,779	5,796	5,810	5,826	5,842	5,858	5,874	5,890	5,905	5,921	5,937	5,952	5,968	5,984	6,016	6,032	6,047	6,063	6,079	6
7	6,724	6,742	6,762	6,779	6,797	6,816	6,834	6,853	6,871	6,889	6,908	6,926	6,944	6,963	6,982	7,018	7,037	7,055	7,074	7,092	7
8	7,684	7,705	7,728	7,747	7,768	7,790	7,810	7,832	7,853	7,874	7,894	7,916	7,936	7,958	7,979	8,021	8,042	8,063	8,084	8,106	8
9	8,645	8,668	8,693	8,716	8,739	8,763	8,787	8,811	8,834	8,858	8,881	8,905	8,929	8,952	8,977	9,023	9,048	9,071	9,095	9,119	9
10	9,61	9,63	9,66	9,68	9,71	9,74	9,76	9,79	9,82	9,84	9,87	9,89	9,92	9,95	9,97	10,03	10,05	10,08	10,11	10,13	10
20	19,21	19,26	19,32	19,37	19,42	19,47	19,53	19,58	19,63	19,68	19,74	19,79	19,84	19,89	19,95	20,05	20,11	20,16	20,21	20,26	20
30	28,82	28,89	28,97	29,05	29,13	29,21	29,29	29,37	29,45	29,53	29,60	29,68	29,76	29,84	29,92	30,07	30,16	30,24	30,32	30,39	30
40	38,42	38,52	38,64	38,74	38,84	38,95	39,05	39,16	39,26	39,37	39,47	39,58	39,68	39,79	39,90	40,01	40,21	40,32	40,42	40,52	40
50	48,03	48,16	48,30	48,42	48,55	48,68	48,82	48,95	49,08	49,21	49,34	49,47	49,60	49,74	49,87	50,13	50,26	50,40	50,53	50,66	50
60	57,63	57,79	57,95	58,10	58,26	58,42	58,58	58,74	58,90	59,05	59,21	59,37	59,52	59,68	59,84	60,16	60,32	60,47	60,63	60,79	60
70	67,24	67,42	67,61	67,79	67,97	68,16	68,34	68,53	68,71	68,89	69,08	69,26	69,44	69,63	69,82	70,18	70,37	70,55	70,74	70,92	70
80	76,84	77,05	77,27	77,47	77,68	77,90	78,10	78,32	78,53	78,74	78,94	79,16	79,36	79,58	79,79	80,21	80,42	80,63	80,84	81,06	80
90	86,45	86,68	86,93	87,16	87,39	87,63	87,87	88,11	88,34	88,58	88,81	89,05	89,29	89,52	89,77	90,23	90,48	90,71	90,95	91,19	90
100	96,05	96,32	96,58	96,84	97,11	97,37	97,36	97,89	98,16	98,42	98,68	98,95	99,21	99,47	99,74	100,26	100,53	100,79	101,05	101,32	100

Tabelle XIII.

Reduktion der Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

(Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I [1899] Anhang, pag. 6—11.)

ccm bei 0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	ccm bei 0°
1	0,996	0,993	0,989	0,986	0,982	0,978	0,975	0,972	0,968	0,965	0,961	0,958	0,955	0,951	0,948	1
2	1,993	1,985	1,978	1,971	1,964	1,957	1,950	1,943	1,936	1,929	1,923	1,916	1,909	1,903	1,896	2
3	2,989	2,978	2,967	2,957	2,946	2,936	2,925	2,915	2,904	2,894	2,884	2,874	2,864	2,854	2,844	3
4	3,985	3,971	3,956	3,942	3,928	3,914	3,900	3,886	3,872	3,859	3,845	3,832	3,818	3,805	3,792	4
5	4,982	4,964	4,946	4,928	4,910	4,893	4,875	4,858	4,841	4,824	4,807	4,790	4,773	4,757	4,740	5
6	5,978	5,956	5,935	5,913	5,892	5,871	5,850	5,830	5,809	5,788	5,768	5,747	5,728	5,708	5,688	6
7	6,974	6,949	6,924	6,899	6,874	6,850	6,825	6,801	6,777	6,753	6,729	6,705	6,682	6,659	6,636	7
8	7,970	7,942	7,913	7,885	7,856	7,828	7,800	7,773	7,745	7,718	7,690	7,663	7,637	7,610	7,584	8
9	8,967	8,934	8,902	8,870	8,838	8,807	8,775	8,744	8,713	8,682	8,652	8,621	8,591	8,562	8,532	9
10	9,963	9,927	9,891	9,856	9,820	9,785	9,750	9,716	9,681	9,647	9,613	9,579	9,546	9,513	9,480	10
20	19,93	19,85	19,78	19,71	19,64	19,57	19,50	19,43	19,36	19,29	19,23	19,16	19,09	19,03	18,96	20
30	29,89	29,78	29,67	29,57	29,46	29,36	29,25	29,15	29,04	28,94	28,84	28,74	28,64	28,54	28,44	30
40	39,85	39,71	39,56	39,42	39,28	39,14	39,00	38,86	38,72	38,59	38,45	38,32	38,18	38,05	37,92	40
50	49,82	49,64	49,46	49,28	49,10	48,93	48,75	48,58	48,41	48,24	48,07	47,90	47,73	47,57	47,40	50
60	59,78	59,56	59,35	59,13	58,92	58,71	58,50	58,30	58,09	57,88	57,68	57,47	57,28	57,08	56,88	60
70	69,74	69,49	69,24	68,99	68,74	68,50	68,25	68,01	67,77	67,53	67,29	67,05	66,82	66,59	66,36	70
80	79,70	79,42	79,13	78,85	78,56	78,28	78,00	77,73	77,45	77,18	76,90	76,63	76,37	76,10	75,84	80
90	89,67	89,34	89,02	88,70	88,38	88,07	87,75	87,44	87,13	86,82	86,52	86,21	85,92	85,62	85,32	90
100	99,63	99,27	98,91	98,56	98,20	97,85	97,50	97,16	96,81	96,47	96,13	95,79	95,46	95,13	94,80	100

Tabelle XIII (Fortsetzung).

ccm bei 0°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	ccm bei 0°
1	0,945	0,941	0,938	0,935	0,932	0,929	0,926	0,922	0,919	0,916	0,913	0,910	0,907	0,904	1
2	1,889	1,883	1,876	1,869	1,864	1,857	1,851	1,845	1,839	1,832	1,826	1,820	1,814	1,808	2
3	2,834	2,824	2,815	2,805	2,795	2,786	2,777	2,767	2,758	2,749	2,739	2,730	2,721	2,712	3
4	3,779	3,766	3,753	3,740	3,727	3,714	3,702	3,690	3,677	3,665	3,652	3,640	3,628	3,616	4
5	4,724	4,707	4,691	4,675	4,659	4,643	4,628	4,612	4,597	4,581	4,566	4,551	4,535	4,520	5
6	5,668	5,648	5,629	5,609	5,591	5,572	5,553	5,534	5,516	5,497	5,479	5,461	5,442	5,424	6
7	6,613	6,590	6,567	6,544	6,523	6,500	6,479	6,457	6,435	6,413	6,392	6,371	6,349	6,328	7
8	7,558	7,531	7,506	7,479	7,454	7,429	7,404	7,379	7,354	7,330	7,305	7,281	7,256	7,232	8
9	8,502	8,472	8,444	8,414	8,386	8,357	8,330	8,302	8,274	8,246	8,218	8,191	8,163	8,136	9
10	9,447	9,414	9,382	9,349	9,318	9,286	9,255	9,224	9,193	9,162	9,131	9,101	9,070	9,040	10
20	18,89	18,83	18,76	18,69	18,64	18,57	18,51	18,45	18,39	18,32	18,26	18,20	18,14	18,08	20
30	28,34	28,24	28,15	28,05	27,95	27,86	27,77	27,67	27,58	27,49	27,39	27,30	27,21	27,12	30
40	37.79	37,66	37,53	37,40	37,27	37,14	37,02	36,90	36,77	36'65	36,52	36,40	36,28	36,16	40
50	47,24	47,07	46,91	46,75	46,59	46,43	46,28	46,12	45,97	45,81	45,66	45,51	45,35	45,20	50
60	56,68	56,48	56.29	56,09	55,91	55,72	55,53	55,34	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	60
70	66,13	65,90	65,67	65,44	65,23	65,00	64,79	64,57	64,35	64,13	63,92	63,71	63,49	63,28	70
80	75.58	75,31	75,06	74,79	74,54	74,29	74,04	73,79	73,54	73,30	73,05	72,81	72,56	72,32	80
90	85,02	84,72	84,44	84,14	83,86	83,57	83,30	83,02	82,74	82,46	82,18	81,91	81,63	81,36	90
100	94,47	94,14	93,82	93,49	93,18	92,86	92,55	92,24	91,93	91,62	91,31	91,01	90,70	90,40	100

Tabelle XIII.

Reduktion der Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

(Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I [1899] Anhang, pag. 6—11.)

ccm bei 0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	ccm bei 0°
1	0,996	0,993	0,989	0,986	0,982	0,978	0,975	0,972	0,968	0,965	0,961	0,958	0,955	0,951	0,948	1
2	1,993	1,985	1,978	1,971	1,964	1,957	1,950	1,943	1,936	1,929	1,923	1,916	1,909	1,903	1,896	2
3	2,989	2,978	2,967	2,957	2,946	2,936	2,925	2,915	2,904	2,894	2,884	2,874	2,864	2,854	2,844	3
4	3,985	3,971	3,956	3,942	3,928	3,914	3,900	3,886	3,872	3,859	3,845	3,832	3,818	3,805	3,792	4
5	4,982	4,964	4,946	4,928	4,910	4,893	4,875	4,858	4,841	4,824	4,807	4,790	4,773	4,757	4,740	5
6	5,978	5,956	5,935	5,913	5,892	5,871	5,850	5,830	5,809	5,788	5,768	5,747	5,728	5,708	5,688	6
7	6,974	6,949	6,924	6,899	6,874	6,850	6,825	6,801	6,777	6,753	6,729	6,705	6,682	6,659	6,636	7
8	7,970	7,942	7,913	7,885	7,856	7,828	7,800	7,773	7,745	7,718	7,690	7,663	7,637	7,610	7,584	8
9	8,967	8,934	8,902	8,870	8,838	8,807	8,775	8,744	8,713	8,682	8,652	8,621	8,591	8,562	8,532	9
10	9,963	9,927	9,891	9,856	9,820	9,785	9,750	9,716	9,681	9,647	9,613	9,579	9,546	9,513	9,480	10
20	19,93	19,85	19,78	19,71	19,64	19,57	19,50	19,43	19,36	19,29	19,23	19,16	19,09	19,03	18,96	20
30	29,89	29,78	29,67	29,57	29,46	29,36	29,25	29,15	29,04	28,94	28,84	28,74	28,64	28,54	28,44	30
40	39,85	39,71	39,56	39,42	39,28	39,14	39,00	38,86	38,72	38,59	38,45	38,32	38,18	38,05	37,92	40
50	49,82	49,64	49,46	49,28	49,10	48,93	48,75	48,58	48,41	48,24	48,07	47,90	47,73	47,57	47,40	50
60	59,78	59,56	59,35	59,13	58,92	58,71	58,50	58,30	58,09	57,88	57,68	57,47	57,28	57,08	56,88	60
70	69,74	69,49	69,24	68,99	68,74	68,50	68,25	68,01	67,77	67,53	67,29	67,05	66,82	66,59	66,36	70
80	79,70	79,42	79,13	78,85	78,56	78,28	78,00	77,73	77,45	77,18	76,90	76,63	76,37	76,10	75,84	80
90	89,67	89,34	89,02	88,70	88,38	88,07	87,75	87,44	87,13	86,82	86,52	86,21	85,92	85,62	85,32	90
100	99,63	99,27	98,91	98,56	98,20	97,85	97,50	97,16	96,81	96,47	96,13	95,79	95,46	95,13	94,80	100

Tabelle XIII (Fortsetzung).

ccm bei 0°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	ccm bei 0°
1	0,945	0,941	0,938	0,935	0,932	0,929	0,926	0,922	0,919	0,916	0,913	0,910	0,907	0,904	1
2	1,889	1,883	1,876	1,869	1,864	1,857	1,851	1,845	1,839	1,832	1,826	1,820	1,814	1,808	2
3	2,834	2,824	2,815	2,805	2,795	2,786	2,777	2,767	2,758	2,749	2,739	2,730	2,721	2,712	3
4	3,779	3,766	3,753	3,740	3,727	3,714	3,702	3,690	3,677	3,665	3,652	3,640	3,628	3,616	4
5	4,724	4,707	4,691	4,675	4,659	4,643	4,628	4,612	4,597	4,581	4,566	4,551	4,535	4,520	5
6	5,668	5,648	5,629	5,609	5,591	5,572	5,553	5,534	5,516	5,497	5,479	5,461	5,442	5,424	6
7	6,613	6,590	6,567	6,544	6,523	6,500	6,479	6,457	6,435	6,413	6,392	6,371	6,349	6,328	7
8	7,558	7,531	7,506	7,479	7,454	7,429	7,404	7,379	7,354	7,330	7,305	7,281	7,256	7,232	8
9	8,502	8,472	8,444	8,414	8,386	8,357	8,330	8,302	8,274	8,246	8,218	8,191	8,163	8,136	9
10	9,447	9,414	9,382	9,349	9,318	9,286	9,255	9,224	9,193	9,162	9,131	9,101	9,070	9,040	10
20	18,89	18,83	18,76	18,69	18,64	18,57	18,51	18,45	18,39	18,32	18,26	18,20	18,14	18,08	20
30	28,34	28,24	28,15	28,05	27,95	27,86	27,77	27,67	27,58	27,49	27,39	27,30	27,21	27,12	30
40	37.79	37,66	37,53	37,40	37,27	37,14	37,02	36,90	36,77	36'65	36,52	36,40	36,28	36,16	40
50	47,24	47,07	46,91	46,75	46,59	46,43	46,28	46,12	45,97	45,81	45,66	45,51	45,35	45,20	50
60	56,68	56,48	56.29	56,09	55,91	55,72	55,53	55,34	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	60
70	66,13	65,90	65,67	65,44	65,23	65,00	64,79	64,57	64,35	64,13	63,92	63,71	63,49	63,28	70
80	75.58	75,31	75,06	74,79	74,54	74,29	74,04	73,79	73,54	73,30	73,05	72,81	72,56	72,32	80
90	85,02	84,72	84,44	84,14	83,86	83,57	83,30	83,02	82,74	82,46	82,18	81,91	81,63	81,36	90
100	94,47	94,14	93,82	93,49	93,18	92,86	92,55	92,24	91,93	91,62	91,31	91,01	90,70	90,40	100

Tabelle XIV.

Tension des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilber für die Temperaturen von — 2° bis + 35° C.

(Nach Regnault's Messungen berechnet von Broch, siehe Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mes. I. A. pag. 33. 1881.)

°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm
— 2,0	3,950	+ 1,7	5,161	+ 5,3	6,643	+ 9,0	8,548	+ 12,7	10,921
1,9	3,979	1,8	5,198	5,4	6,689	9,1	8,606	12,8	10,993
1,8	4,008	+ 1,9	5,235	5,5	6,736	9,2	8,664	+ 12,9	11,065
1,7	4,038			5,6	6,782	9,3	8,722		
1,6	4,067	+ 2,0	5,272	5,7	6,829	9,4	8,781	+ 13,0	11,137
1,5	4,097	2,1	5,309	5,8	6,876	9,5	8,840	13,1	11,210
1,4	4,127	2,2	5,347	+ 5,9	6,924	9,6	8,899	13,2	11,283
1,3	4,157	2,3	5,385			9,7	8,959	13,3	11,356
1,2	4,188	2,4	5,424	+ 6,0	6,971	9,8	9,019	13,4	11,430
— 1,1	4,218	2,5	5,462	6,1	7,020	+ 9,9	9,079	13,5	11,505
		2,6	5,501	6,2	7,068			13,6	11,580
— 1,0	4,249	2,7	5,540	6,3	7,117	+ 10,0	9,140	13,7	11,655
0,9	4,280	2,8	5,579	6,4	7,166	10,1	9,201	13,8	11,731
0,8	4,312	+ 2,9	5,618	6,5	7,215	10,2	9,262	+ 13,9	11,807
0,7	4,343			6,6	7,265	10,3	9,324		
0,6	4,375	+ 3,0	5,658	6,7	7,314	10,4	9,386	+ 14,0	11,884
0,5	4,406	3,1	5,698	6,8	7,365	10,5	9,449	14,1	11,960
0,4	4,438	3,2	5,738	+ 6,9	7,415	10,6	9,512	14,2	12,038
0,3	4,471	3,3	5,779			10,7	9,575	14,3	12,116
0,2	4,503	3,4	5,820	+ 7,0	7,466	10,8	9,639	14,4	12,194
— 0,1	4,536	3,5	5,860	7,1	7,517	+ 10,9	9,703	14,5	12,273
		3,6	5,902	7,2	7,568			14,6	12,352
0,0	4,569	3,7	5,943	7,3	7,620	+ 11,0	9,767	14,7	12,432
+ 0,1	4,602	3,8	5,985	7,4	7,672	11,1	9,832	14,8	12,512
0,2	4,635	+ 3,9	6,027	7,5	7,725	11,2	9,897	+ 14,9	12,593
0,3	4,668			7,6	7,777	11,3	9,962		
0,4	4,702	+ 4,0	6,069	7,7	7,830	11,4	10,028	+ 15,0	12,674
0,5	4,736	4,1	6,112	7,8	7,883	11,5	10,095	15,1	12,755
0,6	4,770	4,2	6,155	+ 7,9	7,937	11,6	10,161	15,2	12,837
0,7	4,805	4,3	6,198			11,7	10,228	15,3	12,920
0,8	4,839	4,4	6,241	+ 8,0	7,991	11,8	10,296	15,4	13,003
+ 0,9	4,874	4,5	6,285	8,1	8,045	+ 11,9	10,364	15,5	13,086
		4,6	6,328	8,2	8,100			15,6	13,170
+ 1,0	4,909	4,7	6,373	8,3	8,155	+ 12,0	10,432	15,7	13,254
1,1	4,944	4,8	6,417	8,4	8,210	12,1	10,501	15,8	13,339
1,2	4,980	+ 4,9	6,462	8,5	8,266	12,2	10,570	+ 15,9	13,424
1,3	5,016			8,6	8,321	12,3	10,639		
1,4	5,052	+ 5,0	6,507	8,7	8,378	12,4	10,709	+ 16,0	13,510
1,5	5,088	5,1	6,552	8,8	8,434	12,5	10,780	16,1	13,596
+ 1,6	5,124	+ 5,2	6,597	+ 8,9	8,491	+ 12,6	10,850	+ 16,2	13,683

Tabelle XIV (Fortsetzung).

°C	Tension mm
+ 16,3	13,770
16,4	13,858
16,5	13,946
16,6	14,035
16,7	14,124
16,8	14,214
+ 16,9	14,304
+ 17,0	14,395
17,1	14,486
17,2	14,578
17,3	14,670
17,4	14,763
17,5	14,856
17,6	14,950
17,7	15,044
17,8	15,139
+ 17,9	15,234
+ 18,0	15,330
18,1	15,427
18,2	15,524
18,3	15,621
18,4	15,719
18,5	15,818
18,6	15,917
18,7	16,017
18,8	16,117
+ 18,9	16,218
+ 19,0	16,319
19,1	16,421
19,2	16,523
19,3	16,626
19,4	16,730
19,5	16,834
19,6	16,939
19,7	17,044
19,8	17,150
+ 19,9	17,256
+ 20,0	17,363

°C	Tension mm
+ 20,1	17,471
20,2	17,579
20,3	17,688
20,4	17,797
20,5	17,907
20,6	18,018
20,7	18,129
20,8	18,241
+ 20,9	18,353
+ 21,0	18,466
21,1	18,580
21,2	18,694
21,3	18,808
21,4	18,924
21,5	19,040
21,6	19,157
21,7	19,274
21,8	19,392
+ 21,9	19,510
+ 22,0	19,630
22,1	19,750
22,2	19,870
22,3	19,991
22,4	20,113
22,5	20,236
22,6	20,359
22,7	20,482
22,8	20,607
+ 22,9	20,732
+ 23,0	20,858
23,1	20,984
23,2	21,111
23,3	21,239
23,4	21,367
23,5	21,496
23,6	21,626
+ 23,7	21,757

°C	Tension mm
+ 23,8	21,888
+ 23,9	22,020
+ 24,0	22,152
24,1	22,286
24,2	22,420
24,3	22,554
24,4	22,690
24,5	22,826
24,6	22,963
24,7	23,100
24,8	23,239
+ 24,9	23,378
+ 25,0	23,517
25,1	23,658
25,2	23,799
25,3	23,941
25,4	24,084
25,5	24,227
25,6	24,371
25,7	24,516
25,8	24,662
+ 25,9	24,808
+ 26,0	24,956
26,1	25,104
26,2	25,252
26,3	25,402
26,4	25,552
26,5	25,703
26,6	25,855
26,7	26,008
26,8	26,161
+ 26,9	26,316
+ 27,0	26,470
27,1	26,626
27,2	26,783
27,3	26,940
+ 27,4	27,099

°C	Tension mm
+ 27,5	27,258
27,6	27,418
27,7	27,578
27,8	27,740
+ 27,9	27,902
+ 28,0	28,065
28,1	28,229
28,2	28,394
28,3	28,560
28,4	28,726
28,5	28,894
28,6	29,062
28,7	29,231
28,8	29,401
+ 28,9	29,572
+ 29,0	29,744
29,1	29,916
29,2	30,090
29,3	30,264
29,4	30,440
29,5	30,616
29,6	30,793
29,7	30,971
29,8	31,149
+ 29,9	31,329
+ 30,0	31,510
30,1	31,691
30,2	31,873
30,3	32,057
30,4	32,241
30,5	32,426
30,6	32,612
30,7	32,800
30,8	32,988
+ 30,9	33,176
+ 31,0	33,366
+ 31,1	33,557

°C	Tension mm
+ 31,2	33,749
31,3	33,942
31,4	34,136
31,5	34,330
31,6	34,526
31,7	34,722
31,8	34,920
+ 31,9	35,119
+ 32,0	35,318
32,1	35,519
32,2	35,720
32,3	35,923
32,4	36,126
32,5	36,331
32,6	36,536
32,7	36,743
32,8	36,950
+ 32,9	37,159
+ 33,0	37,369
33,1	37,580
33,2	37,791
33,3	38,004
33,4	38,218
33,5	38,433
33,6	38,649
33,7	38,866
33,8	39,084
+ 33,9	39,303
+ 34,0	39,523
34,1	39,744
34,2	39,966
34,3	40,190
34,4	40,414
34,5	40,640
34,6	40,866
34,7	41,094
34,8	41,323
+ 34,9	41,553

Tabelle XV.

Leitvermögen der Elektrolyte, welche bei der technischen Elektrolyse des Wassers in Frage kommen.[1]

Die Tabelle bezieht sich auf eine Temperatur der Lösungen von 18° C.

P = Gewichtsprozente des wasserfreien Elektrolyten in 100 Teilen der Lösung.

η = Anzahl g-Äquivalente in ccm der Lösung; bei der Rechnung nach g-Äquivalenten und Liter ist also $m = 1000\ \eta$ die Konzentration oder $v = \frac{1}{m}$ die Verdünnung.

s = Spezifisches Gewicht der Lösung bei 18°, resp. 15° C. bezogen auf Wasser von 4° C.

$\varkappa_{18}$ = Leitvermögen in $\frac{1}{\Omega\ \text{cm}}$ bei 18° C.

Der Temperaturkoeffizient giebt in Bruchteilen von $\varkappa_{18}$ die Änderung von $\varkappa$ auf + 1° und zwar die mittlere Änderung zwischen 18° und 26°.

Interpolierte Werte sind eingeklammert.

Elektrolyt	P	$1000\ \eta$ $(m;\ 1/v)$	$s\frac{t}{4}$	$10^4\ \varkappa_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
	%	g-Äqu. in l	$t = 18°$		
Na_2CO_3	5	0,991	1,0511	451	0,0252
	10	2,082	1,1044	705	0,0271
	15	3,277	1,1590	836	0,0294
			$t = 15°$		
K_2CO_3	5	0,756	1,0499	561	0,0221
	10	1,579	1,0919	1038	0,0212
	20	3,448	1,1920	1806	0,0210
	30	5,641	1,3002	2222	0,0219
	40	8,198	1,4170	2168	0,0246
	50	11,157	1,5428	1469	0,0318
			$t = 18°$		
H_2SO_4	5	1,053	1,0331	2085	0,0121
	10	2,176	1,0673	3915	0,0128
	15	3,376	1,1036	5432	0,0136
	20	4,655	1,1414	6527	0,0145
	25	6,019	1,1807	7171	0,0154
	30	7,468	1,2207	7388	0,0162
	35	9,011	1,2625	7243	0,0170
	40	10,649	1,3056	6800	0,0178
	(45)	12,396	1,3508	6146	0,0186
	50	14,258	1,3984	5405	0,0193
	(55)	16,248	1,4487	4576	0,0201
	60	18,375	1,5019	3726	0,0213
	65	20,177	1,5577	2905	0,0230
	70	23,047	1,6146	2157	0,0256

1) Ausgezogen aus: Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 1898. Teubner, Leipzig.

Elektrolyt	P	$1000\,\eta$ $(m;\ 1/r)$	$s\,t/_4$	$10^4\,\varkappa_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
	%	g-Äqu. in l	$t = 18^0$		
H_2SO_4	75	25,592	1,6734	1522	0,0291
	80	28,25	1,7320	1105	0,0349
	85	30,90	1,7827	980	0,0365
	90	33,34	1,8167	1075	0,0320
	95	35,58	1,8368	1025	0,0279
			$t = 15^0$		
NaOH	2,5	0,641	(1,0280)	1087	0,0194
	5	1,319	1,0568	1969	0,0201
	10	2,779	1,1131	3124	0,0217
	(15)	4,381	1,1700	3463	0,0249
	20	6,122	1,2262	3270	0,0299
	(25)	8,002	1,2823	2717	0,0368
	30	10,015	1,3374	2022	0,0450
	(35)	12,150	1,3907	1507	0,0551
	40	14,400	1,4421	1164	0,0648
	42	15,323	1,4615	1065	0,0691
			$t = 15^0$		
KOH	4,2	0,777	1,0382	1464	0,0187
	8,4	1,612	1,0776	2723	0,0186
	(12,6)	2,508	1,1177	3763	0,0188
	16,8	3,467	1,1588	4558	0,0193
	(21,0)	4,491	1,2008	5106	0,0199
	25,2	5,583	1,2439	5403	0,0209
	(29,4)	6,744	1,2880	5434	0,0221
	33,6	7,978	1,3332	5221	0,0236
	(37,8)	9,292	1,3802	4790	0,0257
	42,0	10,695	1,4298	4212	0,0283

Autoren-Register.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-falls, N. Y. — Dr. P. Askenasy, technischer Leiter der Akkumulatorenwerke, Liesing. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électro-chimique", Paris. — Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A.G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. G. Hausdorff, vereid. Chemiker, Essen. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — A. Nettel, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direkt. bei der Akt.-Ges. zu Stolberg u. in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Titus Ulke, M. E., Elektrometallurg und Bergingenieur der Lake Superior Power Co., Sault Ste. Marie, Ontario. — Dr. Th. Zettel, Chefchemiker von Brown-Boveri & Co., Baden

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

II. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1902.

Die

Gewinnung des Aluminiums

und dessen Bedeutung

für Handel und Industrie

von

Adolphe Minet,

Officier de l'Instruction Publique, Herausgeber der Zeitschrift „L'Electrochimie"
in Paris.

Ins Deutsche übertragen

von

Dr. Emil Abel,

Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

Mit 57 Figuren und 15 Tabellen im Text.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.

Inhalt.

Erster Teil.

Verfahren zur Gewinnung des Aluminiums.

Zweiter Teil.

Das Aluminium und seine Legierungen. Seine Bearbeitungs- und Verwendungsarten.

Erster Teil.

Verfahren zur Gewinnung des Aluminiums.

Das Aluminium findet sich in der Natur als Oxyd (Al_2O_3) im Korunt, Saphir und Schmirgel; als Hydroxyd ($Al_2(OH)_6$) im Bauxit, Hydrargillit und Diaspor; in Form von Salzen im Kryolith (einem Aluminium-Natrium-Doppelfluorid von der Zusammensetzung $Al_2F_6 \cdot 6NaF$), im Alaun, in den Feldspaten, im Schiefer und im Thon.

Die Zahl der bis heute ersonnenen Verfahren zur Gewinnung des Aluminiums ist sehr gross, aber nur wenige erlangten in ihrer Verwendung industrielle Bedeutung. Man teilt sie in zwei grosse, wohl unterschiedene Klassen ein:

A) Chemische Methoden. Hierher gehören die Verfahren von Wöhler, Henry Sainte Claire Deville, Castner, Netto, Grabau, Webster, Frismuth etc.

B) Elektrochemische Methoden. Diese zerfallen in zwei Gruppen:
   a) Elektrothermische Verfahren (Cowles, Héroult, Brin, Bessemer, Stefanite, Moissan mit seinem Aluminium-Carbid).
   b) Elektrolytische Verfahren. Hier sind zu nennen: Héroult, Adolphe Minet, Hall, Hampes, Kleiner, Gooch.

A. Chemische Methoden zur Gewinnung von Aluminium.

Das Aluminium wurde zum erstenmale im Jahre 1827 von Wöhler[1]) isoliert, der es unrein und in kleinen Mengen gewann, indem er Kalium auf wasserfreies Aluminiumchlorid einwirken liess.

Alle Versuche, die bis dahin von Davy, Berzelius und Oerstedt unternommen worden waren, um Thonerde durch den elektrischen

1) Poggendorffs Annalen, **XI**, 1827 und Liebigs Annalen **LIII**.



Strom zu zersetzen, hatten nicht jenes Resultat ergeben, das man nach der erfolgreichen elektrolytischen Zerlegung der Alkalihydroxyde mit Recht erwarten durfte.

Oerstedt[1]) hatte versucht, kurz nachdem das Aluminiumchlorid von ihm entdeckt worden war, dasselbe durch Alkalimetalle, die er in Form von Amalgamen einwirken liess, zu reduzieren, jedoch ebenfalls ohne Erfolg.

Diese bemerkenswerte Methode, die gleichzeitig das erste Beispiel einer Reduktion zwischen wasserfreien, schmelzflüssigen Körpern darstellt, sollte erst in den Händen Wöhlers gelingen, der bekanntlich ausser Aluminium auch Beryllium und Zirconium isolierte.

Das Aluminium, wie Wöhler es im Jahre 1827 erhielt, stellte ein weissgraues Pulver dar mit allen jenen physikalischen Eigenschaften, die den Metallen zukommen; erst im Jahre 1845 gelang es ihm, das Aluminium in Form dehnbarer Kügelchen zu gewinnen, so dass er daran dessen hauptsächlichste physikalische und chemische Eigenschaften bestimmen konnte. Man war indessen damals noch weit davon entfernt, das Aluminium für ein gewöhnliches Metall zu halten.

Diese Folgerung, das Resultat einer eingehenden Studie über das Aluminium, das vorerst in vollkommen reinem Zustand erhalten werden musste, blieb Henry Sainte Claire Deville[2]) vorbehalten (1854).

Von Deville stammt auch das erste Verfahren zur Gewinnung von Aluminium unter Anwendung von Natriummetall, eine Methode, die für eine grosse Zahl späterer Patente vorbildlich wurde.

a) Verfahren, die auf der Reduktion mit Natrium beruhen.

Verfahren von Henry Sainte Claire Deville. Der erste erfolgreiche Schritt Devilles bestand darin, dass er Kalium durch Natrium ersetzte; bis dahin war nach Wöhlers Beispiel ausschliesslich Kalium als Reduktionsmittel angewendet worden. Als Aluminiumsalz behielt Deville nach wie vor Aluminiumchlorid bei.

Dank der Arbeiten von Brünner, Mitscherlich, Donny und Mareska über die Darstellung von Kalium und Natrium konnte sich Deville ohne Schwierigkeit beträchtliche Mengen Natrium verschaffen und konnte somit grosse Quantitäten Aluminiumchlorid reduzieren. Diesem Umstande hauptsächlich verdankte er den Erfolg seiner Untersuchungen.

---

1) Overs. o. d. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1824—1825.

2) Annales de chimie et physique, XLIX, 1854 und St. Claire Deville, de l'Aluminium, Paris, 1855.

Indessen begegnete die industrielle Darstellung von Aluminium noch anderen Schwierigkeiten. Abgesehen davon, dass sie die schnelle und wohlfeile Erzeugung grosser Massen Natrium erforderte, mussten Hand in Hand mit der. Aluminiumfabrikation noch zwei andere Industrien geschaffen werden: die Gewinnung und Reinigung von Thonerde, und die Umwandlung des Aluminiumoxyds in wasserfreies Chlorid; diesen beiden Verfahren schloss sich dann die Reduktion des Chlorids durch Alkalimetall an.

Wir dürfen nicht hinzuzufügen vergessen, dass zur Zeit der oben erwähnten Untersuchungen Devilles ein aluminiumreiches Mineral, der Kryolith (Aluminium - Natrium - Doppelfluorid), in Grönland entdeckt worden war. Deville verwendete dieses Salz als Flussmittel, indem er es in verschiedenen Mengenverhältnissen dem wasserfreien Aluminiumchlorid zusetzte, und fand, dass die chemische Reaktion bei Gegenwart von Kryolith leichter von statten gehe.

Die Arbeiten Devilles wurden in der Sorbonne im Jahre 1854 begonnen. Die ersten industriellen Versuche wurden in der Anlage von Rousseau in „la Glacière" ausgeführt und wurden später in Nanterre unter der Leitung Morris' fortgesetzt.

Bis in unsere Zeit wurde nach Devilles Verfahren in Salindres gearbeitet, wo im Mittel jährlich 2000 kg Aluminium erzeugt wurden. Dennoch sank der Verkaufspreis kaum unter 100 frc. pro Kilogramm Metall.

Verfahren von Rose. Im Jahre 1856 gründeten die Brüder Tessier in Amfreville nächst Rouen eine Fabrik, in der Aluminium nach einem Verfahren dargestellt wurde, das von Rose[1]) empfohlen worden war, und das ausschliesslich auf der Reduktion von Kryolith beruhte, eine Methode, die von Dr. Percy im Jahre 1855, also ein Jahr nach den Untersuchungen Devilles gefunden wurde. Die Brüder Tessier hatten, wie des historischen Interesses halber hinzugefügt werden soll, vor der Errichtung ihrer Fabrik die Frage der Aluminiumdarstellung gerade im Laboratorium H. St. Cl. Devilles studiert.

Verfahren von Castner und Netto. Diese Verfahren beruhen auf demselben Prinzipe wie das Devillesche, bedeuten aber trotzdem in industrieller Hinsicht einen wesentlichen Fortschritt gegenüber letzterem, indem der Preis des Aluminiums, dargestellt nach dem neuen Verfahren, unter 20 frc. pro Kilogramm sank.

---

1) Poggendorffs Annalen **XCVI**, 1855.

Verfahren von Castner[1]). Dieses Verfahren, welches von der Aluminium Company limited in Oldbury Birmingham während einiger Jahre — um 1889 — ausgebeutet wurde, weist hauptsächlich nach zwei Richtungen wesentliche Verbesserungen auf: 1. durch die Darstellung des Natriums mit Hilfe von Ätznatron bei niedriger Temperatur, und 2. durch die Darstellung von Aluminium-Natrium-Doppelchlorid.

Darstellung von Natrium. Castner gewinnt Natrium durch Reduktion von Ätznatron mit Hilfe eines künstlichen Eisencarbids bei einer Temperatur, die 1000° nicht überschreitet, die also bedeutend niedriger liegt als die von Deville erreichte. Letzterer bediente sich hierbei der klassischen Methode der Reduktion von Soda durch Kohle.

Die Zusammensetzung des angewendeten Eisencarbides entsprach der Formel FeC_2; 7 bis 8 kg Carbid wurden mit 12 kg Ätznatron gemischt und gaben als Reaktionsprodukt 2 kg Natrium, nach der Gleichung

$$6\,NaOH + FeC_2 = 6\,Na + Fe + CO + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Das Eisen spielt in diesem Prozesse also nur die Rolle eines Zwischenkörpers.

Darstellung von Aluminium-Natrium-Doppelchlorid. Der Schwerpunkt dieses Verfahrens liegt in der regelmässigen Zufuhr von Chlorgas. Das Chlor, nach dem Weldon-Prozesse erzeugt, wird zunächst in Bleigasometern gesammelt und hierauf über eine Mischung von Thonerde, Kohle und Kochsalz geleitet, die sich in horizontalen Retorten von 3,6 m Länge befindet; die Retorte wird durch Gasolingas geheizt. Die aluminiumhältige Mischung wird im Apparate selbst vor der Behandlung mit Chlor entwässert und das entstehende Aluminium-Natrium-Chlorid nach Massgabe seiner Bildung in Räumen aus Ziegelmauerwerk kondensiert.

Wie rein auch das angewendete Ausgangsmaterial sein mag, das auf die geschilderte Weise dargestellte Chlorid schliesst immer noch beträchtliche Mengen von Eisen ein; und da das Gewicht des Chlorids ungefähr zehnmal grösser sein soll als das des gewonnenen Aluminiums, so folgt daraus, dass das auf diesem Wege erhaltene Metall allzu eisenhältig wäre, würde man das Doppelchlorid nicht vor der Zerlegung durch Natrium einer speziellen Reinigung unterziehen. Diese besteht darin, dass es mit einer kleinen Menge Aluminium- und Natriumpulver geschmolzen wird. Der Gehalt an Eisen, der manchmal ursprünglich 1 % beträgt, sinkt durch diese Behandlung auf 0,1 % herab.

1) Vergl. L'Aluminium, fabrication et emploi, von Adolphe Minet. S. 127—137.

Eine andere Methode zur Reinigung des Doppelchlorids beruht auf dessen elektrolytischer Behandlung, die gleichfalls von Castner vorgeschlagen wurde.

Reduktion des Aluminiumchlorids. Das Chlorid wird mit Kryolith im Verhältnisse 2:1 versetzt, mit kleinen Stücken Natrium gemengt und das ganze in einem rotierenden Cylinder gemischt, den man in einen zuvor auf die Reaktionstemperatur erhitzten Flammofen einbringt. Die Beschickung besteht gewöhnlich aus 550 kg Doppelchlorid, 150 kg Kryolith und 150 kg Natrium. Die Menge Aluminium, die durch eine einzelne Operation erhalten wird, beläuft sich auf ca. 60 kg.

Verfahren von Netto[1]. Dieses Verfahren wurde von der Alliance Aluminium Company in Wallsand bei Newcastle ausgebeutet, und zwar zu gleicher Zeit wie das Verfahren von Castner. Nettos Methode ist eine Modifikation der alten Kryolithprozesse, wie sie zuerst von Deville vorgeschlagen und von Rose und Percy im Jahre 1885 in die Industrie eingeführt wurden. Sie beruht auf der Reduktion des Kryoliths durch Natrium und zerfällt in drei wichtige Abschnitte: 1. Darstellung von Natrium; 2. Darstellung von Kryolith; 3. Behandlung des Kryoliths mit Natrium.

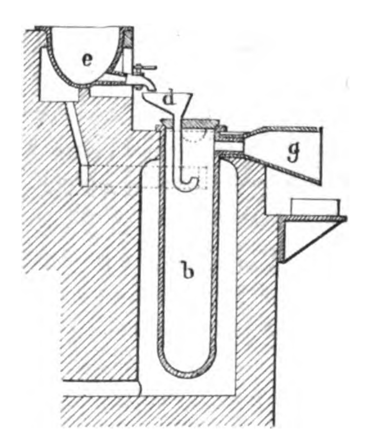


Fig. 1.

Darstellung des Natriums. Netto gewinnt das Natrium angeblich auf sehr ökonomische Weise, indem er glühende Koks auf Ätznatron einwirken lässt. Sein Apparat (Fig. 1) besteht aus einer gusseisernen Retorte *b*, die mit Koks und Holzkohle gefüllt und zur Rotglut gebracht wird. Im oberen Teile wird mit Hilfe des Trichters *d* das Ätznatron eingeführt, das im Behälter *e* geschmolzen wird. Indem das Ätznatron tropfenweise auf die glühende Kohle fällt, zersetzt es sich fast augenblicklich. Im Kondensator *g* wird der sich entwickelnde Natriumdampf kondensiert.

Für 100 kg Natrium sind an Ausgangsmaterial nötig: 1000 kg NaOH, 120 kg Gussstücke, 1200 kg Brennmaterial, gerechnet als Koks, und 150 kg Kohle als Reduktionsmittel.

---

1) Vergl. A. Minet, L'Aluminium. 132—137.

Darstellung des Kryoliths. Netto benützt für dessen Darstellung die Schlacke, die von der Behandlung des Kryoliths mit Natrium herrührt, und die im wesentlichen aus Fluornatrium besteht.

Mischt man Fluornatrium mit Aluminiumsulfat und erhitzt das Gemenge zum Schmelzen, so geht folgende Reaktion vor sich:

$$12\,NaF + Al_2(SO_4)_3 = Al_2F_6 \cdot 6\,NaF + 3\,Na_2SO_4;$$

das Natriumsulfat, das sich gleichzeitig mit dem Kryolith bildet, wird von demselben nach vorhergehender Abkühlung einfach durch Auslaugen getrennt.

Behandlung des Kryoliths mit Natrium. Für das Gelingen dieses Prozesses ist es eine der wesentlichsten Bedingungen, das Alkalimetall möglichst schnell auf Kryolith einwirken zu lassen, um allzu grosse Verluste von Natrium infolge Verdampfung zu vermeiden, und um einen zu starken Angriff auf die Chamotteziegeln und auf die natürliche und künstliche Fluoride stets begleitenden Silikate zu verhindern. Durch eine Fülle sehr vollkommener Einrichtungen gelang es Netto in der That, den Reaktionsverlauf wesentlich zu beschleunigen. Jede Beschickung giebt eine Ausbeute von etwa 5 kg Aluminium.

Verfahren von Grabau.[1]) Um die lästige Verwendung der Fluoride zu vermeiden, erhitzt Grabau getrennt Natrium und Aluminiumfluorid, das er selbst darstellt, und lässt beide Substanzen aufeinander einwirken, das Aluminiumfluorid gepulvert, das Natrium in Form kleiner Würfel oder Cylinder. Hierbei spielt sich unter heftiger Wärmeentwicklung folgende Reaktion ab:

$$2\,Al_2F_6 + 3\,Na_2 = Al_2 + Al_2F_6 \cdot 6\,NaF.$$

Nach dem Abkühlen der Masse findet sich das Aluminium als Regulus am Boden des Tiegels, bedeckt mit einer Schlacke von Kryolith, der während der Reaktion zum Schmelzen kommt.

Darstellung des Aluminiumfluorids. Aluminiumsulfat und Kryolith werden in äquivalenten Verhältnissen gemischt; in der Hitze geht folgende Reaktion vor sich:

$$Al_2(SO_4)_3 + Al_2F_6 \cdot 6\,NaF = 2\,Al_2F_6 + 3\,Na_2SO_4.$$

Das Aluminiumfluorid wird, da es in Wasser unlöslich ist, von Natriumsulfat durch Filtration getrennt.

Darstellung des Natriums. Grabau erhält Natrium durch Elektrolyse geschmolzenen Natriumchlorids. Neu an seinem Verfahren ist hauptsächlich die Form des elektrolytischen Apparates (Fig. 2).

---

1) D. R. P. 47031.

Den wesentlichen Teil desselben bildet die doppelwandige Porzellanglocke *BB*, welche die negative Eisenelektrode *n* umschliesst. Der Strom tritt durch die Kohlenanoden *CC* ein, durchfliesst den Elektrolyten (geschmolzenes Chlornatrium) sowohl ausserhalb als innerhalb der Polzelle *BB*, und tritt bei *n* aus. Das Chlor entweicht bei *d*. Das Natrium steigt, da es leichter ist als sein geschmolzenes Chlorid, im Innern der Glocke

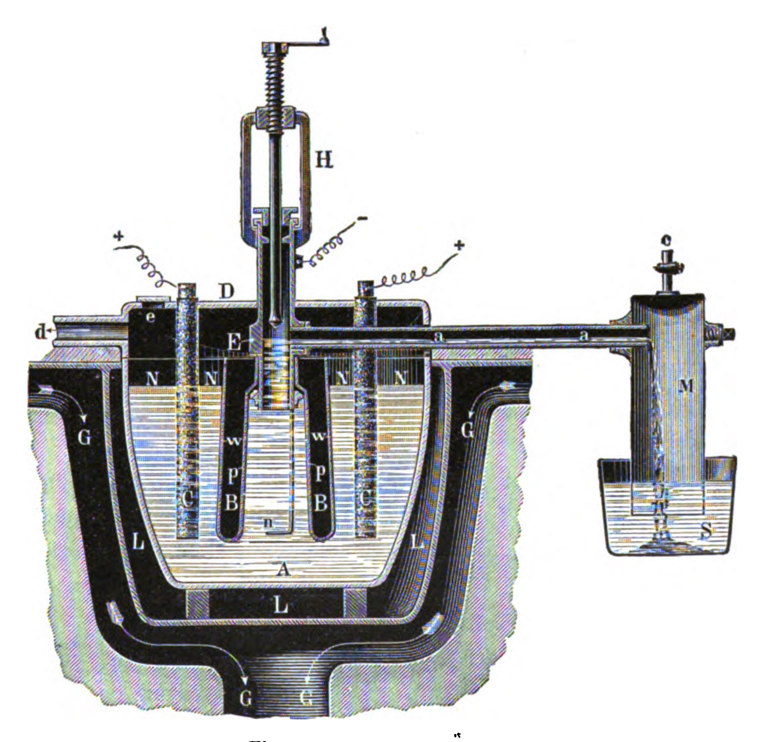


Fig. 2.

empor und fliesst durch das Rohr *a* ab, von wo es in den Kondensator *M* geleitet wird, der mit Stickstoff oder Wasserstoff gefüllt ist und in ein mit Petroleum beschicktes Reservoir *S* taucht. Der Bohrer *H* bezweckt, eventuelle Verstopfungen, die sich im röhrenförmigen Teile *E* der negativen Elektrode ansammeln könnten, zu beseitigen. Ausser dem genannten Verfahren existieren bekanntlich noch andere Prozesse[1]) zur elektrolytischen Gewinnung von Natrium, so die Verfahren von Castner (1890), Minet (1890), Borchers[2]) (1893), Becker (1900).

---

1) Vergl. A. Minet, Traité théorique et pratique d'électro-metallurgie. S. 415 ff.
2) Borchers, Alkalimetalle, in Zeitschrift für angewandte Chemie, 1893.

Verfahren von Frismuth. Aluminium-Natrium-Doppelchlorid wird in Retorten bei Gegenwart von Kochsalz im Chlorstrom verflüchtigt; auf das dampfförmige Chlorid wird in einem passenden Recipienten Natriumdampf einwirken gelassen, der in eigenen Retorten aus einem zur Rotglut erhitzten Gemenge von Soda und Kohle gebildet wird.

Verfahren von Webster. Dieses beruht auf demselben Prinzipe wie der Prozess Devilles. Ausgangsmaterial ist Alaun, aus welchem das Aluminiumchlorid dargestellt wird. Auf diese Weise werden die beiden hauptsächlichsten Verunreinigungen des Aluminiums, nämlich dessen Gehalt an Eisen und Silicium, vermieden.

Websters Verfahren wurde von der Aluminium Crown Metal Co. in Holyhead bei Birmingham ausgebeutet.

Verfahren von White und Thomson. Dasselbe arbeitet ähnlich wie das Rosesche. Drei Teile Natrium und vier Teile gepulverter, auf 100° erhitzter Kryolith werden auf einem Sandbade gemengt, gründlich durchgerührt und abkühlen gelassen.

Hierauf werden vier Teile Aluminiumchlorid zugesetzt und das ganze in einen zur Rotglut erhitzten Flammofen gebracht, worauf die Reduktion alsbald beginnt.

Verfahren von Feldmann (Linden vor Hannover). Ein Gemenge von Aluminium-Strontium-Doppelfluorid, Strontiumchlorid und Natrium wird zum Schmelzen erhitzt, wobei folgende Reaktion vor sich geht:

$$Al_2F_6 \cdot 3\,SrF_2 + 3\,SrCl_2 + 6\,Na = 2\,Al + 3\,SrF_2 + 3\,SrCl_2 + 6\,NaF.$$

Das Strontiumfluorid kann, da es in Wasser unlöslich ist, durch Auswaschen von den übrigen Bestandteilen getrennt werden, und dient so, in den Prozess zurückkehrend, wieder zur Darstellung weiterer Mengen des Doppelfluorids.

b) Verfahren mit Ausschluss von Natrium.

In diesem Abschnitte sollen jene Methoden besprochen werden, welche die Reduktion zu Aluminium ohne Beihilfe eines Alkalimetalles bewerkstelligen.

Abgesehen von dem Verfahren von Beketoff (1865), der als Reduktionsmittel Magnesium vorschlägt, sind hier zu erwähnen:

Verfahren von Reillon, Montagne und Bougerel. Dieses beruht auf einer Reaktion, deren Richtigkeit nicht erwiesen ist: Gewinnung von Aluminium durch Erhitzung einer Mischung von Thonerde, Kohle und Schwefelkohlenstoff, auf welche man einen Kohlenwasserstoff einwirken lässt.

Verfahren von Baldwin (Chicago). Dieses gründet sich auf eine wenig definierte Reaktion, die meines Erachtens gar nicht verwirklicht werden kann: Bauxit, gepulverte Kohle und Kochsalz sollen unter Einwirkung von Wärme so aufeinander reagieren, dass sich eine Aluminium-Natrium-Verbindung bildet. Die erhaltene Legierung soll mit einer weiteren Menge Natriumchlorid geschmolzen und so das Aluminium vom Alkalimetall getrennt werden.

Verfahren von Faurie. Ein Gemenge von Schwefel, Kohle und Thonerde wird zur Rotglut erhitzt. Zunächst soll sich Aluminiumsulfid und Schwefelkohlenstoff bilden, und erst bei Weissglut Aluminium.

Verfahren von Stephen und Sanderson. Die Einzelheiten dieses Verfahrens sind nicht genau bekannt. Einerseits wird gasförmige Flusssäure auf ein zur Rotglut erhitztes Gemenge von Alaun und Schmirgel solange einwirken gelassen, bis die ganze Masse teigförmig wird. Aus der Schmelze sollen sich dann eisenhaltige Aluminiumkörner absetzen, die sich durch verdünnte Schwefelsäure vom Eisengehalt reinigen lassen. Will man eine Legierung von Aluminium und Eisen erhalten, so setzt man der Schmelze Hämatit zu.

Andererseits soll als Reduktionsmittel auch Zink zur Anwendung kommen, das, dampfförmig in Überschuss auf weissglühendes Aluminiumchlorid einwirkend, dasselbe angeblich reduziert. Es soll sich hierbei ein mit Zink verunreinigter Bodensatz bilden, der durch Erhitzen auf 1100° vom Zink befreit werden kann.

Verfahren von Pearson und Pratt. Nach dem Vorschlage dieser Ingenieure werden Eisen-Aluminium-Legierungen in Hoch- oder Kupolöfen direkt aus Aluminiumerzen gewonnen. Letztere werden zu diesem Zwecke mit möglichst thonreichen Eisenerzen und mit Fluorcalcium (Flussspat) — an Stelle gewöhnlichen Kalks — versetzt, worauf das Gemenge in Hochöfen eingetragen wird.

Will man Aluminiumstahl erzeugen, so müssen die Ausgangsmaterialien schwefel- und phosphorfrei sein. Die aluminiumhältige Schmelze wird dann nach dem Bessemer-Prozesse wie gewöhnlich behandelt.

Der Kalk kann auch sehr wohl gänzlich durch Flussspat vertreten werden; bei einem Ersatz bis zu 25% erhält man noch befriedigende Resultate. So lässt sich beispielsweise bei den Erzen von Staffordshire, die im wesentlichen Eisenoxydul und Thonerde enthalten, eine Beschickung folgender Zusammensetzung anwenden: 40 Teile thonige Erze, 11 Teile Kalk, 4 Teile Flussspat und 60 Teile Kohle bei Einblasen von heissem Wind und ebensoviel Koks bei kaltem Wind.

Verfahren von Stéfanite. Dieses Patent ist dem eben beschriebenen ganz ähnlich und hat speziell in Deutschland Anwendung gefunden. Es besteht im wesentlichen darin, dass einer gewöhnlichen Hochofenfüllung Schmirgel oder Alaun in Pulver- oder Briquettform zugesetzt wird. Man soll so zu einer aluminiumhältigen Schmelze gelangen, die, im Puddelofen weiter behandelt, ein Metall giebt, das sich gleich dem Stahle härten lässt und nach Angabe der Patentschrift viel widerstandsfähiger sein soll als Eisen.

Weitere Verfahren. Wir führen der Vollständigkeit halber in folgender Tabelle noch einige Prozesse an, wiewohl dieselben kaum jemals thatsächlich zur Ausführung gelangt sind.

Verfahren	Vorgeschlagenes Reduktionsmittel
Knowles und Corbelli	Cyangas
Gerhard und Fleury	Kohlenwasserstoff
Morris und Chapelle	Kohlenstoff
Morris	Kohlensäure
Lautherborn und Nieverth	Eisen
Calvet und Johnson Beuson	Kupfer
Dulls, Basset und Seymour	Zink
Wilde	Blei
Weldon	Mangan

Ausgangsmaterial war bei allen diesen Versuchen entweder das Oxyd oder das Chlorid oder Fluorid des Aluminiums. Es muss hervorgehoben werden, dass alle diese Reduktionen ohne Zuhilfenahme der Elektricität versucht wurden. Wenn sie daher, wie bereits betont, bis heute resultatlos verliefen, so ist doch nicht ausgeschlossen, dass, sofern man sich hierbei des elektrischen Stromes bediente, das eine oder andere Verfahren wenigstens zu Legierungen des Aluminiums führen könnte.

B. Elektrochemische Methoden zur Gewinnung des Aluminiums.

Die Verfahren zur Gewinnung des Aluminiums mit Hilfe des elektrischen Stromes zerfallen, wie überhaupt alle elektrometallurgischen Methoden, in zwei Gruppen: in die elektrothermischen und elektrolytischen; diesen lassen sich jene anreihen, bei denen beide Funktionen des elektrischen Stromes gleichzeitig thätig sind, und die man kombinierte Verfahren nennen kann.

Elektrothermische Verfahren. Elektrothermische Verfahren sind solche, bei denen der Strom bloss die Rolle des Heizkörpers spielt, gleich-

giltig, ob hierbei die Kalorien vom elektrischen Lichtbogen oder von einem stromdurchflossenen Widerstande geliefert werden.

Im ersten Falle liegt die elektromotorische Kraft nahe der des gewöhnlichen Lichtbogens, beträgt also etwa 30 bis 35 Volt; im zweiten Falle hängt die Spannung von den jeweiligen Umständen ab. Der stromdurchflossene Widerstand kann nun entweder unabhängig von den Reaktionskörpern sein — und dann haben wir es mit einem reinen elektrothermischen Prozesse zu thun — oder die Reaktionskörper sind es selbst, die den Widerstand bilden, und dann kann unter Umständen der elektrothermische Prozess von einem elektrolytischen begleitet sein (kombiniertes Verfahren).

Bei reinen elektrothermischen Vorgängen kann sowohl Gleichstrom als Wechselstrom zur Anwendung kommen.

Die bei Stromdurchgang entwickelte Wärmemenge Q berechnet sich nach der Formel:

$$Q = kEJt \text{ Cal.}$$

E bedeutet die Potentialdifferenz in Volt zwischen Ein- und Austrittsstelle des Stromes, wobei nur jenes Gebiet in Betracht kommt, das vermöge seines geringen Leitvermögens Stromwärme liefert; J ist die Stromstärke in Ampère, t die Zeit, ausgedrückt in Sekunden; k ist ein Proportionalitätsfaktor, dem in Hinblick auf die gewählten Einheiten der Wert 0,24 zukommt. Wir haben also die Beziehung:

$$Q = 0{,}24\, EJt \text{ Cal.}$$

Die Stromdichte (d. i. die Stromstärke pro cm^2) beträgt im allgemeinen 10 Amp.

Elektrolytische Verfahren. Der Strom wirkt hier auf doppelte Art. Er entwickelt einerseits beim Durchgange durch den Elektrolyten Wärme, andererseits verursacht er dessen elektrolytische Zersetzung. Der Elektrolyt befindet sich dabei im flüssigen Zustande, sei es als Schmelze, sei es als Lösung. Selbstverständlich kann in diesem Falle nur Gleichstrom zur Anwendung gelangen.

Das Gewicht der bei der Elektrolyse ausgeschiedenen Stoffe ist proportional der Strommenge oder, bei gegebener Zeit, proportional der Stromstärke J (Faradaysches Gesetz). Die elektromotorische Kraft, die bei löslichen Anoden nur wenige Zehntel Volt beträgt, wobei sich der elektrolytische Prozess lediglich auf den Transport des betreffenden Elementes von einer Elektrode zur anderen beschränkt, übersteigt bei unlöslichen Anoden, also im Falle eigentlicher elektrolytischer Zersetzung, nur ausnahmsweise 5—6 Volt.

Die Wahl der Stromdichte an der Kathode richtet sich nach der speziellen Art der Elektrolyse, nach der Natur des abgeschiedenen Metalles und wohl auch nach der Temperatur. Bei wässrigen Lösungen schwankt die Dichte zwischen 0,001 und 0,01 — 0,02 Amp., bei Schmelzflüssen zwischen 0,5 und 1 Amp.

Stromarbeit. Dieselbe ist gegeben durch die Formel:

$$Q = 0{,}24\, EJt \text{ Cal.},$$

worin die Faktoren E, J und t dieselbe Bedeutung haben wie vorhin.

Ein Teil der Arbeit wird in Wärme umgesetzt; sei Q_1 dieser Anteil, so haben wir:

$$Q_1 = 0{,}24\, RJ^2 t \text{ Cal.}$$

R ist der (Ohmsche) Widerstand des Elektrolyten.

Der Rest Q_2 ist äquivalent dem Arbeitsverbrauche des bei der Elektrolyse sich abspielenden chemischen Vorganges. Es gilt die Beziehung:

$$Q_2 = 0{,}24\, eJt \text{ Cal.},$$

wenn wir mit e die gegenelektromotorische Kraft der Zersetzung bezeichnen.

Wir haben also:

$$Q = Q_1 + Q_2,$$

oder

$$0{,}24\, EJt = 0{,}24\, RJ^2 t + 0{,}24\, eJt.$$

Kürzen wir beiderseits, so erhalten wir:

$$E = e + RJ,$$

eine Beziehung, welche die Hauptformel darstellt für sämtliche elektrochemische Prozesse.

Kombinierte Verfahren. Hierher gehören alle Reaktionen, bei denen ein elektrothermisches Phänomen von einem elektrolytischen begleitet ist und umgekehrt. Nehmen wir beispielsweise an, dass der Lichtbogen als Wärmequelle diene; die Elektroden seien zu Beginn des Prozesses unabhängig von den Reaktionsstoffen, die elektromotorische Kraft sei ungefähr 35 Volt. Sobald die Beschickung infolge der Erhitzung schmilzt, durch Nachfüllung ihr Volum vergrössert und so mit den Elektroden in Berührung tritt, kann die elektromotorische Kraft auf etwa 20 Volt oder noch tiefer sinken, und der Lichtbogen verlöscht. Das elektrothermische Phänomen bleibt zwar immer noch vorherrschend, wie dies auch die in der Nähe der Elektrodenoberfläche auftretenden Wärmewirkungen beweisen, daneben spielt sich aber ein mehr oder minder deutlicher elektrolytischer Vorgang ab, der bei Wechselstrom die Ausbeute erniedrigt, bei Gleichstrom erhöht. Gleichzeitig sinkt allmählich die Stromdichte, die bei rein elektrothermischem Vorgange 5 — 10 Amp. beträgt. Haben wir Gleichstrom, so hören alsbald die Wärmeerscheinungen gänzlich auf, die Potentialdifferenz

und die Stromdichte nähern sich den Werten, wie sie im allgemeinen bei Elektrolysen geschmolzener Salze beobachtet werden, kurz, die elektrolytische Wirkung des Stromes überwiegt über die elektrothermische, die schliesslich auch vollkommen verschwinden kann.

a) Elektrothermische Verfahren.

Thonerde (Al_2O_3) wird durch Kohle oder durch ein Metall mit oder ohne Zusatz eines Flussmittels reduziert.

Das auf diesem Wege dargestellte Aluminium ist nicht rein, sondern bildet je nach der Arbeitsmethode eine Legierung (Cowles, Héroult) oder ein Carbid (Moissan).

Verfahren von Moukton. Die Anwendung des elektrischen Stromes zur Reduktion von Thonerde durch Kohle wurde zum erstenmale im Jahre 1862 von Moukton[1]) vorgeschlagen. Nach seinem Patente soll der elektrische Strom durch eine mit Kohle und Thonerde beschickte Reduktionskammer geleitet und so die Mischung auf die zur Reduktion erforderliche Temperatur gebracht werden. Mit Recht hebt jedoch Borchers hervor, dass das genannte Verfahren, selbst wenn Moukton industriell verwertbares Metall hätte erzeugen können, nicht rentabel gewesen wäre, denn erst lange nach der Erfindung der dynamoelektrischen Maschine (1872) wurde es möglich, elektrische Energie wohlfeil zu erhalten. Davon abgesehen, hätte jedoch Moukton nach seinem Patente bloss ein ganz und gar gebrauchsunfähiges Aluminium-Carbid darstellen können und keineswegs ein den Ansprüchen der Industrie genügendes Metall.

Verfahren von Cowles. Erst nach geraumer Zeit, während welcher die Anwendung der Elektricität für die Metallurgie ganz in Vergessenheit geraten zu sein schien, traten (1884) die Brüder Cowles mit einem Verfahren hervor, das, wenn auch nicht reines Aluminium, so doch wenigstens Legierungen bis zu einem Aluminiumgehalte von 20% lieferte.

Das charakteristische Merkmal dieser Cowles'schen Erfindung ist die Anwendung einer Apparaten-Type, die als elektrischer Ofen bezeichnet wird, und die mit Recht als der erste gewaltige Fortschritt in der Elektrometallurgie gilt.

Elektrische Öfen. Wohl gab es schon vor Cowles Apparate, die zur Gruppe elektrischer Öfen gezählt werden können, doch waren sie alle einer technischen Anwendung nicht fähig, so die Öfen von

1) Engl. Pat. Nr. 264 von 1862.

Depretz[1]) (1849), Johnson[2]) (1853) und Pichou[3]) (1853). Und auch die Arbeiten von Berthelot (1862), Siemens[4]) (1879) und Louis Clerc[5]) (1880) überschritten nicht die Grenzen von Laboratoriumsversuchen.

Wenn nun aber auch die Brüder Cowles zum erstenmale einen praktischen Ofen konstruierten, in welchem beträchtliche Mengen elektrischer Energie umgesetzt wurden, das Verdienst, diesen Apparat wesentlich vervollkommnet und eine grosse Zahl seither mehrfach wiederkehrender Konstruktionen vorhergesehen zu haben, gebührt dem Chemiker Héroult und jenen Männern, die reines Aluminium darstellen lehrten.

Die Cowles'schen Öfen. Eugen und Alfred Cowles bauten mehrere Öfen, die speziell elektrothermischen Zwecken dienten, d. h. in denen die

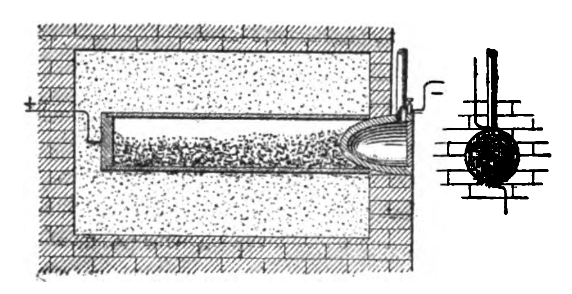


Fig. 3.

Reduktion von Metalloxyden auf chemischem Wege unter Mitwirkung der Stromwärme durchgeführt wurde.

Erste Type. Dieselbe (Fig. 3) ist Gegenstand eines Patentes vom Jahre 1885.

Das Material, mit welchem der Ofen beschickt werden soll, wird in zerkleinerter Form, gemischt mit feinkörniger Retortenkohle, eingebracht, und wird durch die bei Stromdurchgang entwickelte Wärme zur Weissglut erhitzt. Der Ofen war ursprünglich für Reduktion von Zinkerzen bestimmt, wurde in der Folge jedoch auch für andere Erze verwendet, insbesondere zur Gewinnung von Aluminium, Magnesium, Bor u. s. w. Der Ofen wird von einer cylinderförmigen Retorte gebildet, die aus Kieselerde oder einem anderen stromisolierenden Materiale besteht. Sie ist von gekörnter Holzkohle oder sonst einem schlechten Wärmeleiter umgeben,

---

1) Compt. rend. de l'académie des sciences, 17. Dez. 1849.
2) Engl. Pat. Nr. 700 von 1853.
3) Nach Andreoli, Industrie 1893.
4) Engl. Pat. Nr. 2110 von 1879.
5) Elektrotechn. Zeitschr. 1880.

und wird an dem einen Ende von einer Kohlenplatte abgeschlossen, die als positive Elektrode dient, an dem anderen Ende von einem Graphittiegel, der die negative Elektrode darstellt. Letzterer war ursprünglich auch als Kondensationsraum für die Zinkdämpfe bestimmt.

Zweite Type (patentiert im Jahre 1886). Dieser Ofen (Fig. 4), der auf demselben Prinzipe beruht wie der vorhergehende, hat die Gestalt eines parallelipipedischen Kastens aus Mauerwerk. Die beiden stabförmigen Kohlenelektroden werden direkt in das Reaktionsgemisch eingeführt, das auf einer Unterlage aus isolierenden Materialien aufruht. Zu Beginn der Operation werden die Elektroden einander bis zur gegenseitigen Berührung genähert; die den Elektrodenenden benachbarten Zonen der Ofenbeschickung kommen alsbald zur Weissglut, worauf die

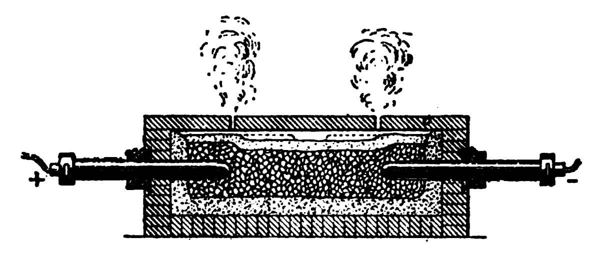


Fig. 4.

Kohlen wieder langsam voneinander entfernt werden bis zu der aus der Zeichnung ersichtlichen Distanz. Nach Stromschluss, unmittelbar nach der Trennung der Elektroden, beträgt ihre gegenseitige Entfernung etwa 25 mm; ihr Abstand wächst bis 1,2 m am Schlusse der Operation.

Dritte Type. Dieser Ofen, der, gleich dem vorhergehenden, im Jahre 1886 patentiert wurde, ist von allen Cowles'schen Apparaten der am besten erprobte; er hat eine sehr weitgehende technische Anwendung gefunden.

Der Ofen (Fig. 5 und 6), dessen Wände aus Chamottesteinen gebildet werden, hat durchschnittlich eine Höhe von 0,66 m; die Breitseite beträgt 1,68 m, die Schmalseite 0,51 m. Am unteren Rande einer der Stirnflächen ist eine Öffnung zur Entleerung des Ofeninhaltes angebracht (vergl. Fig. 6). In die beiden Seitenwände sind zwei Gusseisenrohre eingesetzt, die eine Längsverschiebung der als Elektroden dienenden Kohlenstäbe gestatten. Jede Elektrode besteht aus neun solchen Kohlenstäben von etwa 6 cm Stärke und 80—97 cm Länge. Sie sind, je nach der Legierung, die dargestellt werden soll, von einer Eisen- oder Kupferstange gehalten; letztere ist mit einer Schraubenmutter versehen, in welche

eine Schraube eingreift, mittels der die Elektroden in dem Gusseisenrohre verschoben werden können.

Die ersten technischen Versuche mit diesem Ofen wurden in Cleveland bei einer verfügbaren Spannung von 50 Volt und einer Stromstärke

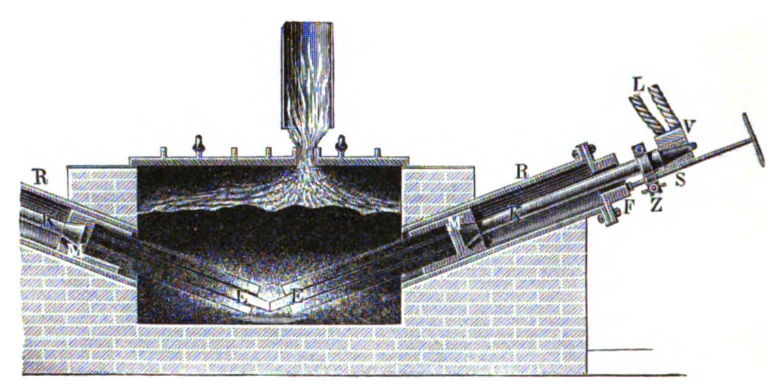


Fig. 5.

von 1500 Amp. ausgeführt. Die Kraft (100 elektr. HP) wurde von einer Dampfmaschine geliefert.

Zunächst sollte reines Aluminium dargestellt werden, und versuchte man zu diesem Zwecke, die Reduktion der Thonerde durch Kohle zu bewerkstelligen, doch blieben diese Bemühungen erfolglos. Aussichtsreicher gestalteten sich die Verhältnisse, als an Stelle der Kohle ein Metall, Eisen oder Kupfer, trat und man so unschwer zu den Eisen- und Kupferlegierungen des Aluminiums gelangte.

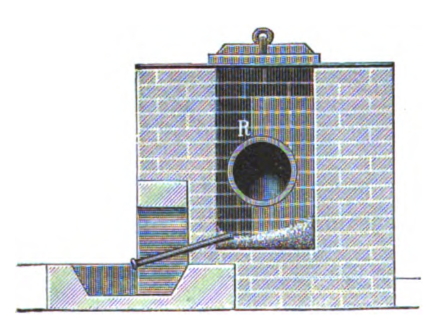


Fig. 6.

Später richteten die Brüder Cowles eine Fabrik in Lockport ein, wo eine Wasserkraft zur Verfügung stand, die einen Strom von 3000 Amp. und 50 Volt (200 Pferde) zu liefern vermochte. Auch in Milton wurde eine Fabrik in Betrieb gesetzt, die nach dem genannten Verfahren arbeitete und sich als Generators einer 400pferdigen Dynamomaschine bediente, die bei 60 Volt Spannung einen Strom von 5000 Amp. gab.

Als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von Ferro-Aluminium dient eine Mischung von Bauxit, Eisenspänen und Kohlenklein. Für die Darstellung von Kupfer-Aluminium ist der Bauxit, da er zu eisenreich

ist, ungeeignet. Man nimmt Schmirgel oder Korunt. Ausserdem tritt selbstverständlich an Stelle der Eisenspäne Kupfermetall. Der Gehalt an Aluminium variiert zwischen 5 und 20% im Ferro-, und zwischen 18 und 30% im Kupfer-Aluminium.

Die Kosten der elektrischen Energie per kg fertigen Aluminiums waren in Lockport äquivalent dem Preise von 77 Pferdekraftstunden, d. h. eine Pferdekraftstunde lieferte 13 g reines Aluminium oder 65 g 20%ige Legierung. In Milton dagegen waren zur Gewinnung eines Kilogrammes Aluminium rund 40 Pferdekraftstunden nötig, entsprechend einer Produktion von 25 g reinen Aluminiums oder 125 g 20%iger Legierung pro Pferdekraftstunde.

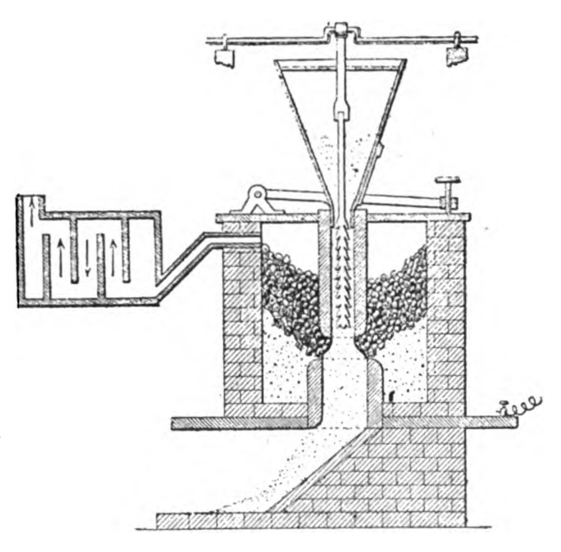


Fig. 7.

Vierte Type (Fig. 7). Dieselbe hat grosse Ähnlichkeit mit dem Ofen von Johnson aus dem Jahre 1853; der Vollständigkeit halber sei sie hier erwähnt. Die Details sind aus Fig. 7 ersichtlich.

Verfahren von Héroult. Die Versuche Héroults, die aus dem Jahre 1886 datieren und die noch immer nicht abgeschlossen sind, berühren nahezu alle Gebiete der Elektrometallurgie: die elektrothermische Darstellung von Aluminiumlegierungen, von Silicium und seinen Verbindungen, von Calciumcarbid, von Stahl u. s. w., ferner die Herstellung reinen Aluminiums auf elektrolytischem Wege.

Von diesen verschiedenen Verfahren, die in einer grossen Zahl von Patenten[1]) beschrieben sind, wollen wir nur jene hervorheben, die elektrothermisch arbeiten; auch von den Ofentypen Héroultscher Konstruktion können wir hier nur das wichtigste anführen.

1) Franz. Pat. Nr. 170003 vom 15. April 1887.
Belg. Pat. Nr. 77100 vom 16. April 1887.
Engl. Pat. Nr. 7426 vom 21. Mai 1887.
D. R.-P. Nr. 4165 vom 8. Dezember 1887.
Amerik. Pat. (U. St. A.) Nr. 387876 vom 14. August 1887.

Eigentlich hat Héroult während der ersten zehn Jahre seiner Untersuchungen nur eine einzige Ofenart konstruiert, und zwar jene, welche die Franzosen heute als cuve-cathode (Tiegelkathode) bezeichnen. Nach mannigfacher Abänderung der ursprünglich geplanten Anlage und nach wiederholten Verbesserungen brachte er seinen Ofen schliesslich auf eine solche Stufe der Vollendung, dass dieser heute die allgemeinste technische Verwendung findet.

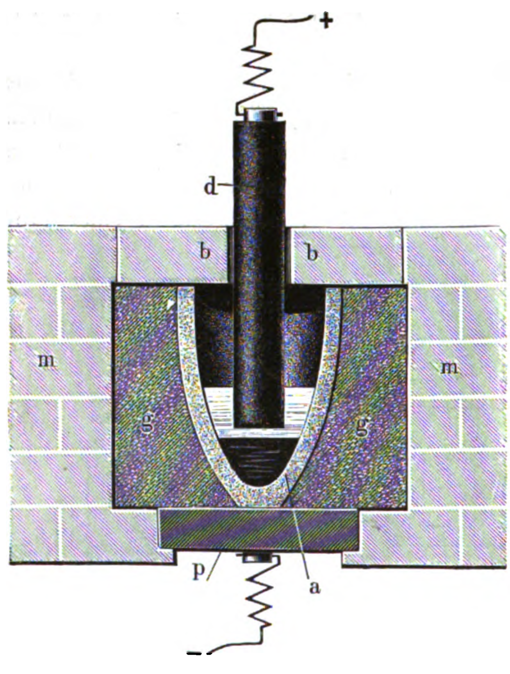


Fig. 8.

Erste Ofen-Type (Fig. 8). Sie erinnert an die Ofenkonstruktion von Siemens, die in Fig. 9 dargestellt ist.

Wir müssen indessen betonen, dass der Héroultsche Ofen in technischer Hinsicht einen wesentlichen Fortschritt bedeutet; er ist kräftiger gebaut als der Siemenssche, und während der deutsche Forscher seinen Ofen nur für engbegrenzte Laboratoriumsversuche, nämlich für die elektrische Metallschmelze, verwendete, diente dem französischen Chemiker sein Apparat in den Jahren 1886 bis 1887 zur Gewinnung von Aluminiumlegierungen, insbesondere von Aluminiumbronze.

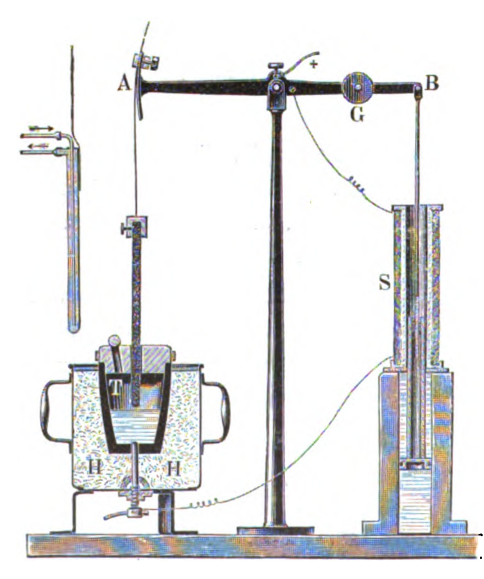
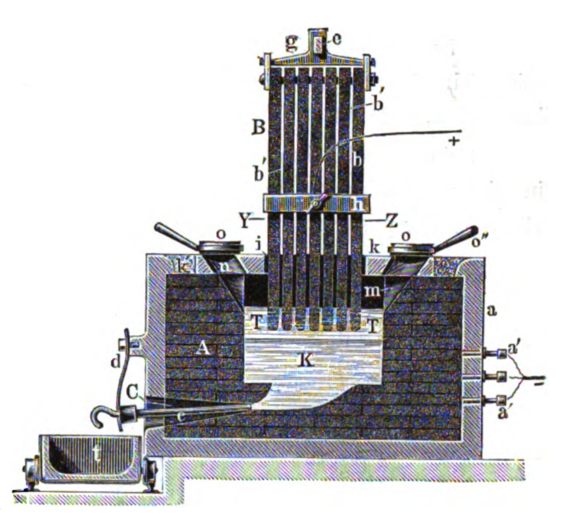


Fig. 9.

In seinen Patenten bezeichnet Héroult seine Erfindung als „ein Verfahren zur Darstellung von Aluminiumlegierungen mit Hilfe „der thermischen und elektrolytischen Einwirkung des elektrischen „Stromes auf Aluminiumoxyd (Al_2O_3) und das Metall, mit welchem „das Aluminium legiert „werden soll.“



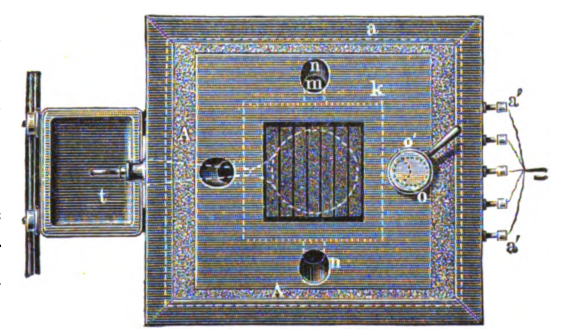


Fig. 10.

Um das Reduktionsgemenge leichter im schmelzflüssigen Zustande zu erhalten und so die Reduktion zu beschleunigen, setzt Héroult noch einige Teile Kryolith zu.

Zweite Ofentype. Für die ersten Versuche, welche nur im kleinen Massstabe durchgeführt wurden, konnte der eben beschriebene Ofen zur Not genügen, wiewohl man gezwungen war, den in der Mitte des Ofens befindlichen Tiegel nach jeder Schmelze herauszunehmen, um ihn zu entleeren, eine ziemlich umständliche Operation, die notwendig mit Zeitverlust verbunden war.

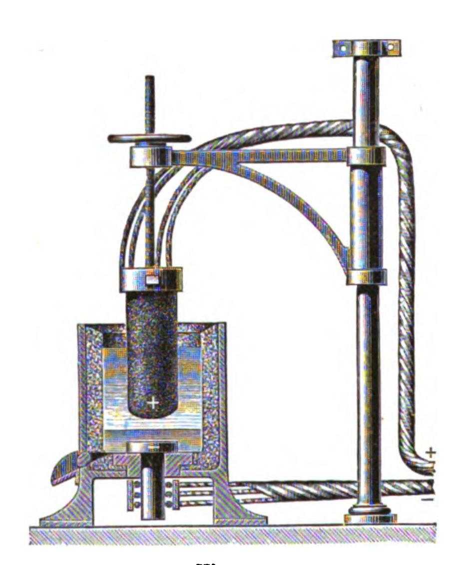
Diesen Nachteil vermied eine zweite Konstruktion (Fig. 10), bei welcher das fertige Produkt in bestimmten Zeitintervallen durch ein Abstichloch *C* abgelassen werden konnte.

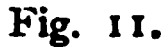
Die Schweizerische Metallurgische Gesellschaft, spätere Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft zu Neuhausen (Schweiz) nahm diesen Ofen, den Héroult in seinen ersten Patenten beschrieben hatte, in Betrieb. Er beanspruchte einen Strom von 12—15 Volt und 13000 Amp. (200—250 Pferdekräfte) und lieferte pro Pferdekraftstunde 25—30 g Aluminium, das in Form einer 15—20% aluminiumhältigen Kupferlegierung gewonnen wurde.

Dritte Ofentype. Im Jahre 1890 veröffentlichten einzelne technische Blätter[1]) die Beschreibung eines neuen Héroultschen Ofens, der in Neuhausen und in Froges (Frankreich) speziell zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium diente. Aus Fig. 11 ist ersichtlich, dass dieser Ofen nur eine Modifikation der vorhergehenden ist.

Vierte Ofentype. Dieselbe wurde von Héroult in Gemeinschaft mit Kiliani[2]) gleichfalls zur elektrolytischen Gewinnung reinen Aluminiums konstruiert. Sie ist in Fig. 12 dargestellt.

Sein charakteristisches Merkmal liegt in einer Anordnung, die eine fortgesetzte Rotation der positiven Elektrode ermöglicht,




Fig. 11.

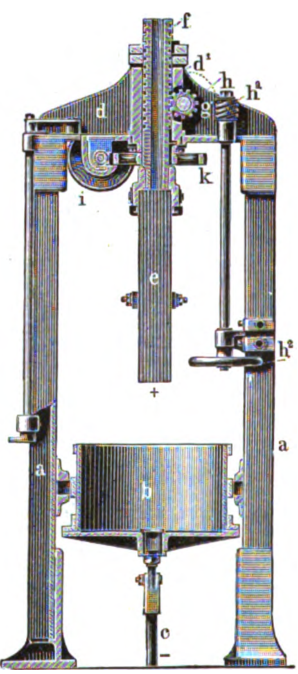


Fig. 12.

und die deutlich den Zweck verfolgt, Erhitzungserscheinungen, wie sie während der Elektrolyse schmelzflüssiger Salze oft beobachtet werden, hintanzuhalten. Wir werden sehen, dass diese Erscheinungen nur von einer gewissen Stromdichte an auftreten, und dass sie ziemlich selten werden, wenn man mit mehreren auf Spannung geschalteten Apparaten arbeitet.

Die Öfen von Borchers. Borchers hat eine grosse Anzahl von Öfen gebaut, teils für die Reduktion von Oxyden und die Darstellung von Metallcarbiden auf elektrothermischem Wege, teils auch für die

1) Industries **VIII**, 1890. S. 499.

2) D. R. P. Nr. 50508, vom 21. April 1889.

elektrolytische Gewinnung und Raffination gewisser Metalle. Da die meisten unter ihnen in der Elektrometallurgie des Aluminiums Verwendung finden können, so möge deren Beschreibung hier folgen.

Elektrische Öfen zur Darstellung der Carbide der Erdalkalien. In den achtziger Jahren gelang es Borchers, alle bis dahin für unreduzierbar geltenden Metalloxyde durch Kohlenstoff bei auf elektrischem Wege erzeugter hoher Temperatur zu. reduzieren; da er jedoch stets mit einem Überschuss von Kohlenstoff arbeitete, so konnte er nur Carbide

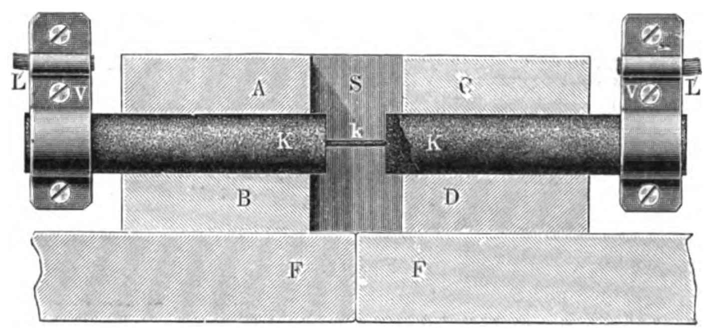


Fig. 13.

darstellen, die freien Kohlenstoff enthielten. Erst zwölf Jahre später glückte es den französischen Chemikern Moissan und Bullier, wohldefinierte Carbide zu erzeugen, die frei von überschüssigem Kohlenstoffe waren.

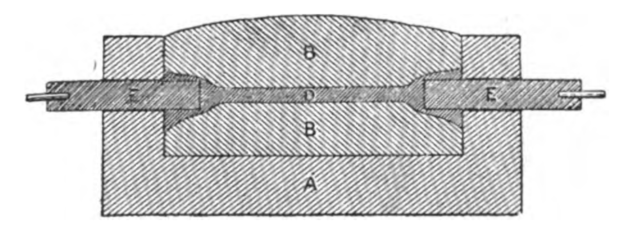


Fig. 14.

Erste Type. Zu seinen ersten Versuchen diente Borchers ein Apparat für Ströme von 12 Volt und 120 Amp. (2 elektr. HP). Seine Details sind aus Fig. 13 ersichtlich. Er lässt sich aus einigen Chamottesteinen und Kohlenstäben leicht zusammenstellen. Zwischen zwei 40 mm starken Kohlenstäben *KK* wird ein dünner, nur 4 mm starker und 40 mm langer Kohlenstift *k* befestigt, Durch passende Fügung von Chamottesteinen wird rings um *k* eine Höhlung freigelassen, die mit einer Mischung von Oxyd und Kohlenstoff ausgefüllt wird. Schon wenige Minuten nach Stromschluss ist die ganze Masse zwischen den Kohlenstäben *KK* in Carbid verwandelt.

Ein ganz analoger Ofen (Fig. 14) wurde im Jahre 1890 von Acheson für Carborundum-(Silicium-Carbid-)Darstellung verwendet.

Zweite Type. Die eben geschilderte Anordnung kann mit einigen Modifikationen auch in grösserem Massstabe zur Ausführung kommen. Fig. 15 und 16 stellen den Längs- und Querschnitt eines Ofens dar,

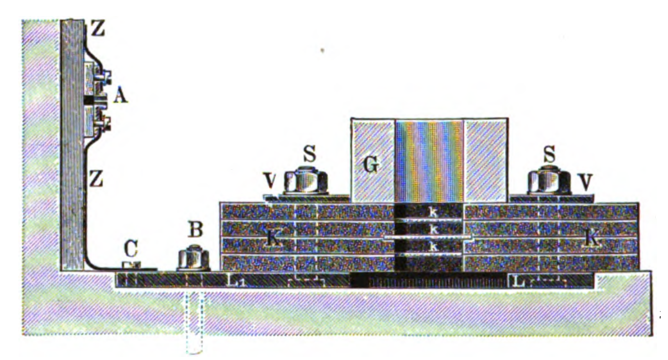


Fig. 15.

der für Ströme von 24 Volt und 610 Amp. (20 elektr. Pferdekräfte) gebaut ist.

Die massiven Kohlenstäbe des Laboratoriumsofens Fig. 13 sind hier durch Kohlenplatten *KK* ersetzt, zwischen welchen drei kleine Kohlenstäbe *kkk* von 4 mm Stärke und 80 mm Länge eingefügt sind.

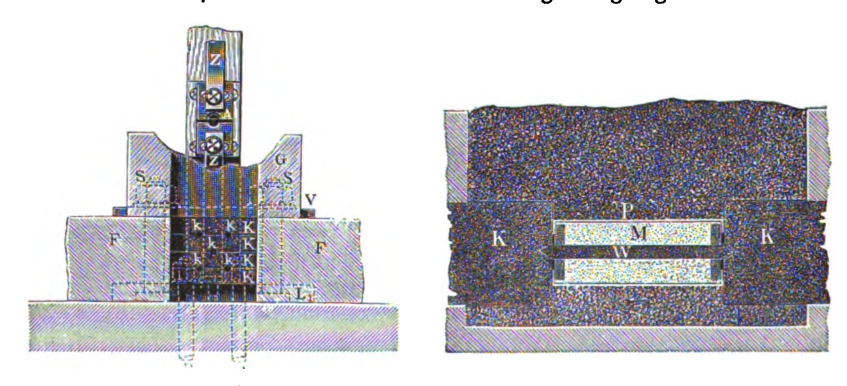


Fig. 16. Fig. 17.

Elektrische Öfen zur Reduktion von Metalloxyden durch Kohle. Auch für diesen Zweck hat Borchers behufs Darstellung reiner Metalle oder Legierungen einige Öfen erdacht, deren Haupttypen im folgenden beschrieben sein mögen.

Erste Type. Diese findet auch in der Elektrometallurgie des Aluminiums Anwendung. Zwischen zwei kräftigen Kohlenstäben *KK* (Fig. 17)

von 25 bis 30 mm Durchmesser wird ein dünner, etwa 3 mm starker und 45 mm langer Kohlenstift *W* befestigt. Dieser liegt in der Achse einer kleinen, etwa 40 mm langen Papierpatrone *P*, die mit einem Gemisch *M* von Thonerde und Kohle gefüllt ist. Nachdem man die Patrone mit grobem Kohlenpulver überschichtet hat, schliesst man den Strom (ca. 35—40 Amp.). Die Reduktion ist nach Verlauf von 3—4 Minuten beendet. Nach dem Abkühlen findet man den Kohlenstift *W* umgeben von einer Masse, die aus kohlenstoffreichem Aluminium besteht.

Setzt man der Ofenbeschickung Kupfer oder Kupferoxyd zu, so erhält man an Stelle des mehr oder minder kohlenstoffhältigen Metalles eine Kupfer-Aluminium-Legierung.

Die angegebene Stromstärke entspricht einer Stromdichte von 500 bis 600 Amp. pro cm^2 Querschnitt, gemessen am centralen Kupferstifte *W*; steigert man die Stromdichte auf 1000 Amp., so gelingt es, mit dem beschriebenen Apparate selbst die schwerstschmelzbaren Metalle zu schmelzen.

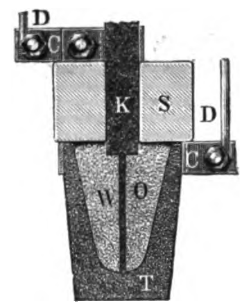


Fig. 18

Die für eine Stromdichte von 500—600 Amp. erforderliche Spannung beträgt 10—17 Volt.

Chronologisch fallen diese Borchersschen Arbeiten — was wir nicht unerwähnt lassen wollen — etwa 3 bis 4 Jahre nach den bereits beschriebenen Versuchen von Cowles und Héroult.

Zweite Type. Fig. 18 zeigt eine der einfachsten Formen der Borchersschen Öfen. Der Graphittiegel *T* enthält das zu reduzierende Gemisch *O* von Oxyd und Kohle und stellt gleichzeitig die eine der beiden Elektroden dar, während die andere von dem massiven Kohlenstab *K* gebildet wird. Zwischen beiden ist der dünne Kohlenstift *W* eingeschoben. *S* ist ein Chamottestein, mit dem der Tiegel bedeckt wird.

Dritte Type. Zwei weitere Formen technischer Apparate[1]) werden durch die drei folgenden Zeichnungen dargestellt. Der eine (Fig. 19 und 20) ruht auf einer Platte *F*, die mit zwei Backen versehen ist, von denen die eine *(B)* an der Fussplatte befestigt oder mit ihr aus einem Stück gegossen ist, während die andere *(S)* durch das eiserne Band *Z* mittels Schraube oder Feder der Backe *B* genähert werden kann. An beiden Backen ist eine Fuge angebracht, dazu bestimmt, die Eisenplatte *G* aufzunehmen. Diese Anordnung bezweckt einerseits, den Tiegel *T* zu tragen, andererseits dem Backen *S* beim Heranziehen an *B* die Führung zu sichern.

1) Borchers, Proben, in Zeitschrift für angewandte Chemie, 1892, S. 133.

Wenn nötig, d. h. wenn der Tiegel nicht mehr genügend hoch ist, wird eine Chamotte- oder Asbestplatte untergeschoben. Die übrigen Teile des Apparates, so die Chamottehülle *C*, die Kohlenstäbe *K* und *k*, der Kohlenhalter *z* sind ganz analog den entsprechenden Bestandteilen des letztbeschriebenen Ofens.

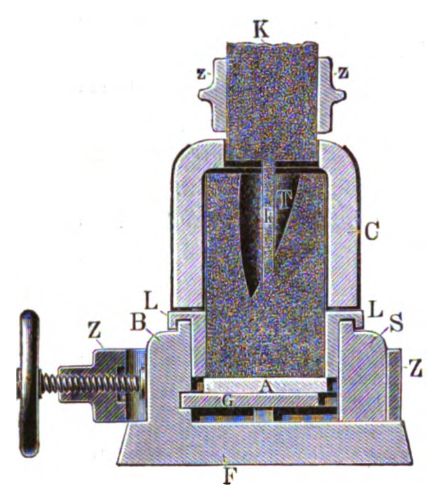


Fig. 19.

Eine andere, ganz eigenartige Form eines Tiegelhalters ist aus Fig. 21 ersichtlich.

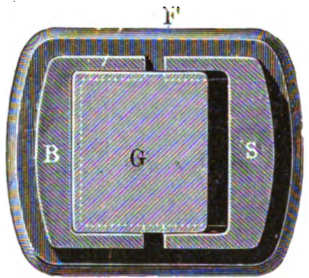


Fig. 20.

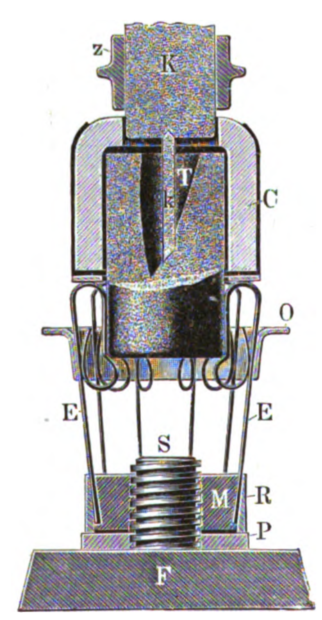


Fig. 21.

Sie dient zur Befestigung von Tiegeln mit verschiedenen Durchmessern.

Auf wesentlich anderem Prinzipe, auf Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen, beruht ein Ofen, der in Fig. 22 dargestellt ist, und der von Borchers speziell für die elektrometallurgische Aluminiumgewinnung konstruiert wurde.

T ist ein Tiegel mit Chamotteboden *B*, der im Innern ganz mit einem Mantel *F* aus Thonerde oder einer anderen schwer schmelzbaren Aluminiumverbindung ausgekleidet ist. In das Bodenfutter ist eine Stahlplatte *K* eingelegt, in welche das Kupferrohr *R* eingeschraubt ist; dieses Rohr kann durch Wasser oder auf andere passende Weise gekühlt werden. Das kalte Wasser wird durch ein enges Rohr *E* zugeführt, während das warme durch das Rohr *X* abfliesst, das fast bis zu dem oberen Ende des Kupferrohres *R* reicht. Letzteres steht durch die Klammer *V* und das Kabel *N* mit dem Generator in Verbindung und vermittelt so die Stromzuführung zur Stahlplatte *K*, die bei Beginn des Betriebes als Kathode dient. Anode ist der massive Kohlenstab *A*.

Apparate Borchersscher Konstruktion wurden von der Firma E. Leybolds Nachfolger in Köln in einer für Versuche geeigneten Form für Ströme von 120—200 Amp. und 5—12 Volt gebaut.

Von den genannten Ofentypen ist die letztere ganz besonders erprobt, doch müssen wir erwähnen, dass ihr bereits die Héroultschen und Minetschen Tiegel-Kathoden-Öfen vorausgingen, die übrigens mit Strömen von

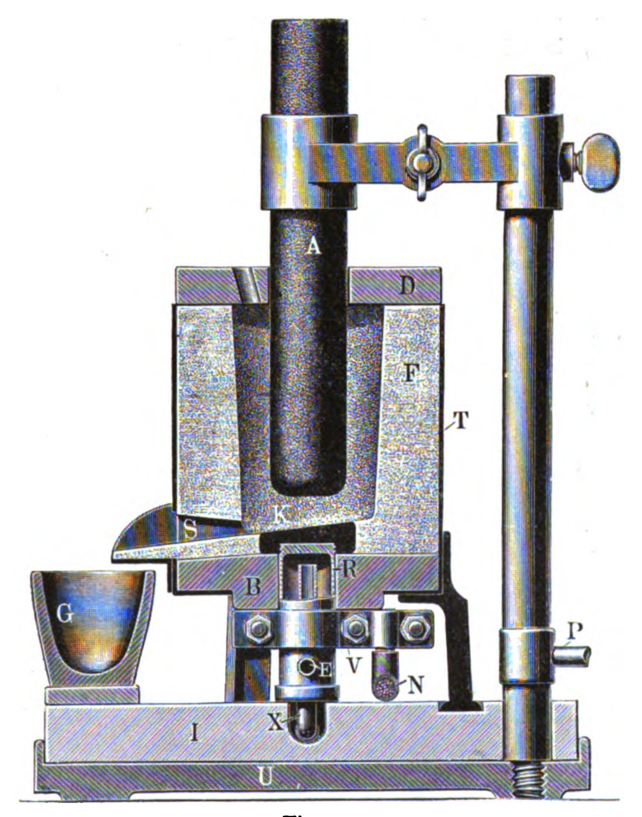


Fig. 22.

6000 Amp. und 8 Volt (65 el. HP.) arbeiten, sofern sie in der Elektrometallurgie des Aluminiums Anwendung finden, und bei gleicher Stromstärke 32 Volt bedürfen (260 el. HP.), sofern sie zur Darstellung von Calciumcarbid dienen.

Verfahren von Willson[1]). Der erste Ofen, der von dem amerikanischen Ingenieur Willson zur elektrischen Aufbereitung von Aluminium-

1) Amerik. Pat. (U. St. A.) Nr. 430453 vom 17. Juni 1890.
Amerik. Pat. (U. St. A.) Nr. 492377 vom 21. Februar 1893.
Engl. Pat. Nr. 4757 von 1891.
Engl. Pat. Nr. 21696 von 1892.
Engl. Pat. Nr. 21707 von 1892.

verbindungen konstruiert wurde (Fig. 23), erinnert an die Apparate von Héroult und Borchers. Sein Verfahren beruht auf der Reduktion von Thonerde mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens. Später ersann Willson noch eine andere Anordnung (Fig. 24), die dem Plane entsprang, die Abnützung der Anode in den elektrischen Öfen, die nach dem kombinierten elektrothermisch-elektrolytischen Verfahren arbeiten, möglichst zu beschränken. Zu diesem Zwecke gab er der Kohlenanode die Form einer Röhre, in die er Wasserstoff, Leuchtgas oder einen beliebigen Kohlenwasserstoff einleitete. Der Apparat diente hauptsächlich zur Fabrikation von Aluminiumbronze aus Kupfer und Korunt.

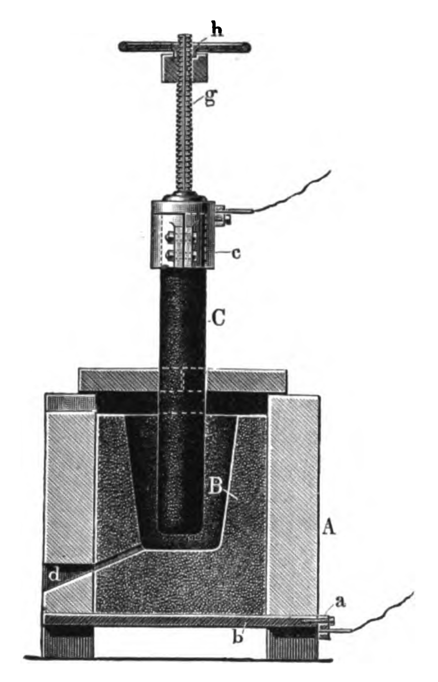


Fig. 23.

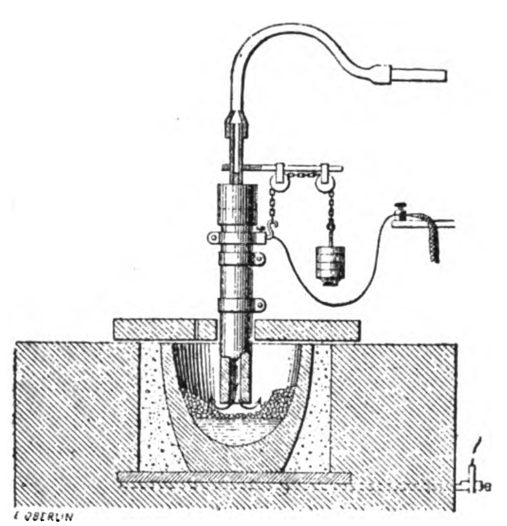


Fig. 24.

Bemerkenswert ist, dass die dem Willsonschen Verfahren zu Grunde liegende Idee, die aus dem Jahre 1890 stammt, bereits im Jahre 1887 von Minet in einem Patente entwickelt wurde, auf welches wir weiter unten zurückkommen werden.

Ungefähr zur gleichen Zeit konstruierte Willson auch einen Calciumcarbidofen, der jedoch gleich dem Borchersschen Ofen nur Carbide mit überschüssigem Kohlenstoff zu erzeugen vermochte.

Untersuchungen Moissans. Die Versuche, Thonerde im elektrischen Ofen durch Kohle zu reduzieren, die seinerzeit von Cowles aufgegeben worden waren, wurden im Jahre 1892 von Moissan wieder aufgenommen. Es gelang ihm, bei hoher Temperatur ein Aluminium-

carbid zu erhalten, dem die Formel C_8Al_4 zukommt. Ausserdem verdanken wir den Arbeiten Moissans noch eine grosse Anzahl wohl definierter Metallcarbide, so insbesondere das Calciumcarbid, das er in Gemeinschaft mit Bullier darstellte. Moissan bediente sich zu dessen Fabrikation eines Ofens, den Fig. 25 im Querschnitt und Fig. 26 in Totalansicht zeigt.

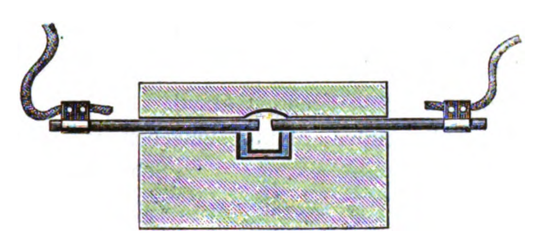


Fig. 25.

Die charakteristischen Merkmale dieses Ofens, der im Jahre 1892 konstruiert und im „Conservatoire des arts et métiers" experimentell geprüft wurde, sind nach Moissans eigener Angabe die vollkommene

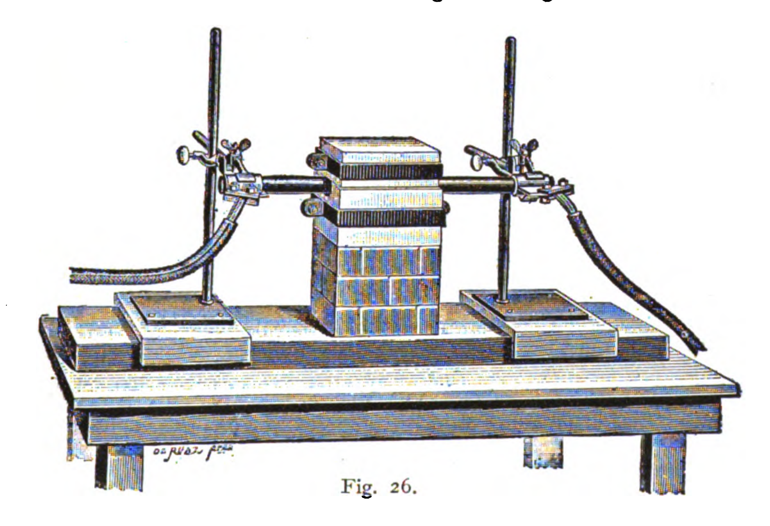


Fig. 26.

Trennung der elektrischen und thermischen Wirkungen des Stromes und die Lokalisierung der entwickelten Wärme auf einen allseits geschlossenen Raum.

Einen Ofen ganz ähnlicher Art (Fig. 27) hatte Verfasser im Jahre 1891 gebaut, und zwar in demselben Laboratorium wie Moissan. Nur die Anordnung der Elektroden ist verschieden; bei Moissan liegen sie horizontal, während sie bei Minet mittels einer geeigneten Vorrichtung in jeder beliebigen Lage befestigt werden können.

Verfahren von Menges[1]). Dieses Verfahren bedient sich zur Aluminiumdarstellung geradezu des Lichtbogens. Fig. 28 giebt die Totalansicht des Apparates, wie er im Jahre 1886 in Verwendung stand.

Er gleicht ziemlich genau einer Bogenlampe, deren untere Elektrode in den Boden eines Tiegels aus gut leitendem Materiale fix eingelassen ist. Die obere Elektrode durchsetzt den Tiegeldeckel und wird mittels einer mechanischen Vorrichtung in passender Entfernung von der unteren gehalten. Sie besteht aus einem Gemische von Kohle als gut leitendem Bestandteil und dem zu reduzierenden Oxyd. Der ganze Apparat kann mit einem dicht schliessenden Mantel umgeben werden, so dass die Schmelze auch unter Druck vorgenommen werden kann. Das Verfahren hat übrigens keine technische Anwendung erlangt.

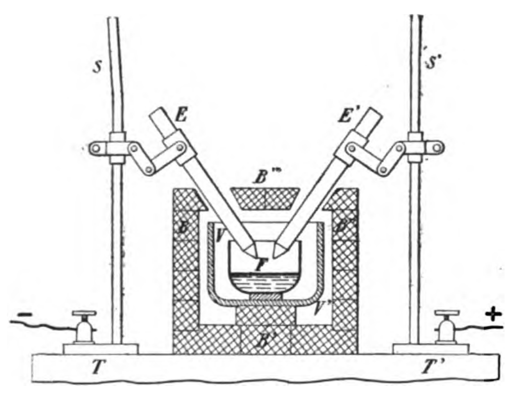


Fig. 27.

Verfahren von Kleiner-Fiertz[2]) (1886). Dieses gleicht in der allgemeinen Anlage des Ofens dem Mengesschen Patente, nur bezieht es sich speziell auf die Schmelze von Kryolith. Die Elektroden reichen in einen mit Kryolith gefüllten Behälter, der im Innern mit Bauxit und Thon ausgekleidet ist (Fig. 29 und 30). Beide sind beweglich, doch während sich die untere nur mit der Hand verschieben lässt, ist die Bewegung der oberen Elektrode automatisch mittels Hebels und Solenoids regulierbar. Die Schwingungen des Hebels werden durch einen Kolben gedämpft und begrenzt, der, oben am Apparate angebracht, in einen mit Flüssigkeit gefüllten Cylinder taucht.

Entsprechend seiner wenig ökonomischen Arbeitsweise hat der Ofen von Kleiner-Fiertz nur spärliche Anwendung gefunden.

Verfahren der Gebrüder Brin (1888). Bei diesem Prozesse ist durch eine geeignete Anordnung die Möglichkeit gegeben, in den Lichtbogen ein indifferentes Gas einzuleiten und so die Reaktion in einer inaktiven Atmosphäre vor sich gehen zu lassen. Die Ofenspannung variiert zwischen 50 u. 100 Volt einerseits und zwischen 20 u. 25 Volt

1) D. R. P. Nr. 40354 von 1886.

2) D. R. P. Nr. 42022 von 1886.

andererseits, und richtet sich nach der Methode, nach welcher das Aluminium gewonnen wird. Die Brüder Brin schlagen zwei verschiedene Wege vor. In beiden Fällen ist die Ausgangsmischung die gleiche; sie besteht aus 100 Teilen Bauxit, 125 Teilen Kochsalz und einer gewissen Menge Borax.

Die eine Methode arbeitet ausschliesslich elektrothermisch. Die genannten Materialien werden in einem geschlossenen Tiegel bis zum

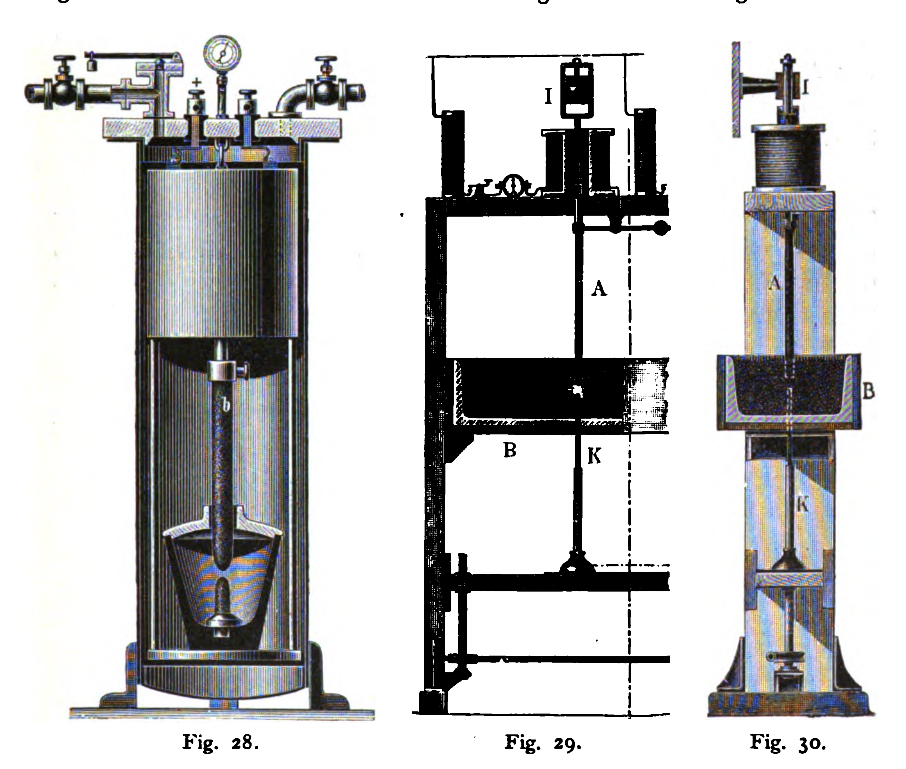


Fig. 28. Fig. 29. Fig. 30.

Auftreten weisser Dämpfe geschmolzen, hierauf wird die negative Kohlenelektrode in die Mischung eingetaucht, während die positive an der Oberfläche des Bades verbleibt. Unter diesen Umständen arbeitet der Lichtbogen bei einer Spannung von 50 — 100 Volt. Das Aluminium scheidet sich an der negativen Elektrode ab; nach Angabe der Erfinder würde es sich grossenteils verflüchtigen und wäre verloren, wenn das Metall nicht vor der Oxydation durch einen Kohlensäurestrom geschützt würde, der gleichzeitig die Dämpfe in den Kondensationsraum leitet.

Bei der zweiten, elektrolytischen Methode tauchen beide Kohlenelektroden in das Bad. Am positiven Pole entwickelt sich Chlor aus Chlornatrium, an der negativen Elektrode scheidet sich Natrium und

Aluminium ab, letzteres indirekt infolge Reduktion der Thonerde durch Natrium. Beide Metalle sammeln sich in Form einer aluminiumreichen Legierung am Boden des Tiegels an.

Verfahren von Bessemer (Fig. 31). Der Ofen von Bessemer besteht aus drei Teilen: dem Heizraum *A*, dem Reduktionsraum *B* und dem Kondensator *C*.

Der Heizraum *A*, aus Eisenblech, ist gleich den Siemensschen Generatoren mit Chamotteziegeln gefüllt und ist für einen Druck von vier Atmosphären berechnet; bei *a* werden die Flammengase, mit Luft gemischt, eingeführt, während die Verbrennungsprodukte durch den Kamin bei *X* entweichen.

Sind die Ziegel zur Rotglut gebracht, so schliesst man die Öffnungen *a* und *X* und leitet durch die Röhre *b* in den vorgewärmten Reduktionsraum *B* Heizgase ein, die unter der Wirkung eines heissen Luftstromes, der aus *A* kommt, und infolge des hohen Druckes, der in *B* herrscht, bei sehr hoher Temperatur verbrennen. Hat man nun auf diese Weise in *B* die gewünschte Temperatur — Rotglut — erreicht, so wird die Beschickung eingebracht, die aus einer in Briquetteform gepressten Mischung von gepulvertem Aluminiumerz und Kohle besteht, der als Flussmittel

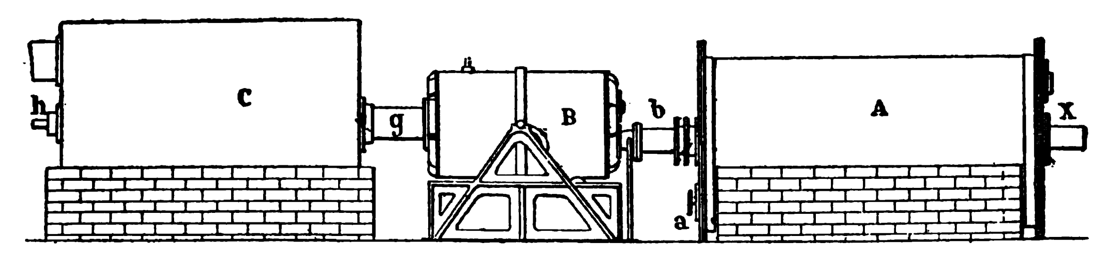


Fig. 31.

Soda, Kalk oder Borax zugesetzt wird. Das Ganze wird im Lichtbogen auf sehr hohe Temperatur gebracht und so die Reduktion der Thonerde durch Kohle bewerkstelligt. Die sich hierbei entwickelnden Aluminiumdämpfe werden unter gleichzeitiger Entspannung des Gases auf Atmosphärendruck in den Kondensator *C* geleitet, der durch Wasser gekühlt wird.

Verfahren von Farmer. Farmer stellt reines Aluminium direkt im elektrischen Lichtbogen her, den er innerhalb eines Chamottetiegels zwischen zwei 10—15 mm starken Stiften erzeugt. Die Stifte bestehen zur Hälfte aus Kohle, zur Hälfte aus Korunt oder Schmirgel und sind mittels Zuckers oder Petroleumrückstände zusammengekittet. In den Tiegel

wird durch die Röhre *E* (Fig. 32) Luft oder Leuchtgas oder auch Petroleumdampf, Wasserdampf oder Zinkdampf eingeleitet, wodurch nach Angabe des Erfinders die Reduktion beschleunigt werden soll; ausserdem soll hierdurch die Tiegeltemperatur erhöht und zum geeigneten Zeitpunkte die Dissoziation eingeleitet werden.

K ist ein Solenoid, das im Nebenschluss zum Hauptstromkreise angebracht ist und den Zweck hat, den Lichtbogen in der Mitte des Tiegels festzuhalten. Sobald dessen Widerstand wächst, überwiegt die Anziehungskraft der Magnetspule *K* über die Spannkraft der Feder *k*, der Anker *I* senkt sich infolgedessen bei *i* und bewirkt mittels geeigneter, aus der Zeichnung ersichtlicher Vorrichtung die Näherung der Elektrodenkohlen.

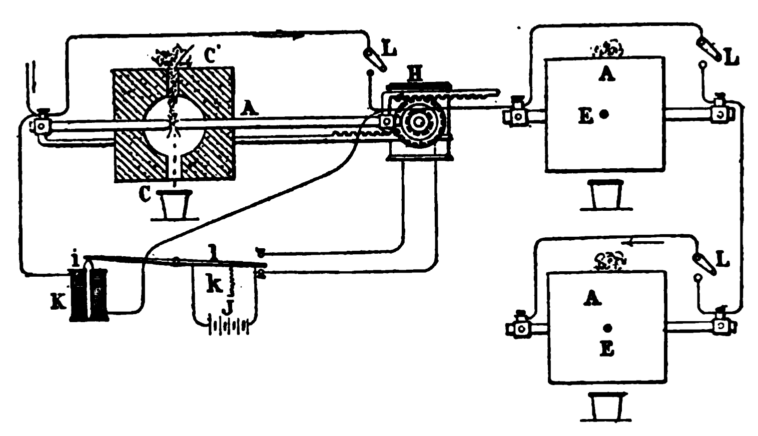


Fig. 32.

Schaltet man vor die Tiegel *A* die Stromunterbrecher *L*, so ist hierdurch die Möglichkeit geboten, nach beendeter Reaktion die entsprechenden Tiegel auszuschalten und so die Arbeit kontinuierlich zu gestalten.

Die Reduktionsgase entweichen durch den Abzug *C'*, während durch die Ofenrinne *C* das nach Angabe des Patentinhabers fast chemisch reine Aluminium abfliesst.

Das Verfahren eignet sich ebensowohl für Gleich- als für Wechselstrom.

Verfahren von Gerard-Lescuyer[1]). Fig. 33 giebt die Details des Ofens, der an eine der Johnsonschen Konstruktionen erinnert. Ein Lichtbogen wird zwischen zwei leicht auswechselbaren Elektroden erzeugt, die aus einer Mischung von 50 Teilen geglühter Thonerde, 80 Teilen Kohlepulver und 100 Teilen Kupferstaub bestehen und durch Zusatz von Theer oder Pech zu Stiften gepresst sind. Eine Schraube

1) D. R. P. Nr. 48040 von 1887.

ohne Ende ermöglicht in leicht ersichtlicher Weise das Vorrücken der Elektroden nach Massgabe der Abnützung.

Die fertige Aluminiumbronze fällt auf die Sohle eines Flammofens und kommt hier mit Kalk in Berührung, der den Schmelzprozess beschleunigt. Die Sohle wird teilweise durch Verbrennung von Kohlenoxydgas geheizt, das dem Lichtbogen bei *G* zugeführt wird.

Fig. 33.

Die so gewonnene metallische Masse, die etwa 20% Aluminium enthält, bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung reinen Aluminiums; sie wird zerkleinert und dient an Stelle des Kupfers als Bestandteil neuer Elektroden. Nach wiederholten derartigen Operationen gelangt man bei fortgesetztem Anreicherungsprozesse schliesslich zu nahezu reinem Metall.

Der Ofen der Electric Construction Corporation [1]) (Fig. 34) ermöglicht die Erhitzung der Beschickung durch einen Lichtbogen oder durch einen zwischen den Elektroden eingeschalteten Widerstand. Als solcher kann natürlich auch die Beschickung selbst dienen.

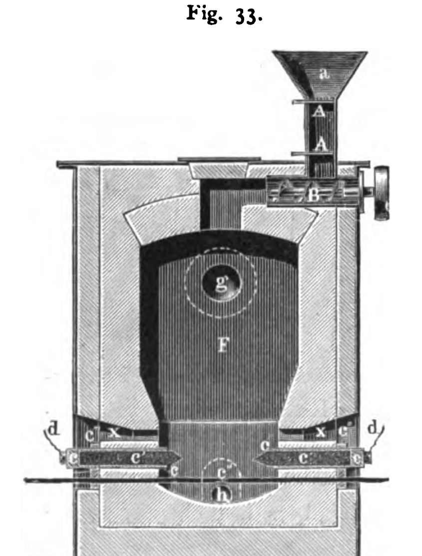


Fig. 34.

In Fig. 34 ist *F* der Ofenschacht mit dem Beschickungstrichter *a*, welch letzterer mit zwei Schiebern *AA* versehen ist, die den Lufteintritt während der Füllung hintanhalten sollen. An beiden Seiten des Schmelzofens befinden sich die Elektroden *c'c'*; sie bestehen in der Regel aus Kohlecylindern, die von Metallhülsen *cc* eingeschlossen sind. *c''c''* sind dünne Stifte aus Kohle oder Metall, die zum Anfeuern, bezw. zur Schliessung des Stromkreises dienen. Die sich entwickelnden Gase und Dämpfe ziehen durch den oberen Teil des Ofens bei *g* ab, während die Schlacke bei *h* abgelassen wird: *xx* sind Arbeitsthüren, die durch Thonpfropfen oder durch Thonmörtel verschlossen werden.

1) D. R. P. Nr. 55700 von 1890.

Dieser Ofen der Electric Construction Corporation hat für die Gewinnung von Aluminium auf elektrothermischem Wege mannigfache Anwendung gefunden.

Verfahren von Schneller und Astfalck (1890). Die zur Reduktion der Thonerde nötige Temperatur wird hier mittels eines auf hohe Spannung transformierten Wechselstromes erzeugt (Fig. 35). Die hohe Spannung ist bei der schlechten Leitfähigkeit der zu reduzierenden Materialien unbedingt erforderlich. Gleichzeitig soll hierdurch auch die grosse Oberfläche vorteilhaft ausgenützt werden, die den reduzierenden Gasen dargeboten wird. Als solche kommen Wasserstoff oder ein geeigneter Kohlenwasserstoff zur Anwendung. Die Ofenbeschickung selbst besteht aus Thonerde, Aluminiumsulfid, -chlorid oder -fluorid.

b) Elektrolytische Verfahren zur Gewinnung von Aluminium.

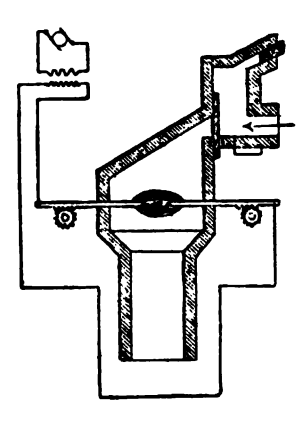


Fig. 35.

Um eine Verbindung der Elektrolyse unterwerfen zu können, muss sie vorerst in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt werden; dies kann durch Lösen oder Schmelzen geschehen. Besitzt die betreffende Substanz chemisch gebundenes Wasser, so könnte sie auch durch Schmelzen in ihrem Krystall- oder Hydratwasser verflüssigt werden; doch sind für Aluminium keine derartigen Beispiele bekannt. Was die Abscheidung von Aluminium aus den wässerigen Lösungen seiner Salze betrifft, so liegen wohl einige diesbezügliche Vorschläge vor. Doch können wir uns, da sie alle unausführbar sind, darauf beschränken, sie im folgenden der Vollständigkeit halber nur kurz anzuführen. Die einzigen elektrolytischen Verfahren, die thatsächlich technische Anwendung gefunden haben, beruhen auf Elektrolyse von Aluminiumverbindungen in schmelzflüssigem Zustande.

Elektrolyse gelöster Aluminiumsalze.

Dieser Gegenstand ist von Borchers in seiner Elektro-Metallurgie[1]) ausführlich behandelt worden; wir geben hier einen kurzen Auszug.

Es ist eine experimentell feststehende Thatsche, dass die Elektrolyse von Aluminiumsalzen in wässeriger Lösung oder in sonst einem Wasser-

1) Borchers, Elektrometallurgie, Verlag von H. Bruhn, Braunschweig. 1896. S. 108 ff.

stoff und Sauerstoff enthaltenden Lösungsmittel infolge der grossen Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff im status nascens stets das Hydroxyd und niemals das Metall giebt; dennoch behaupten einige Erfinder, unter gewissen Bedingungen metallisches Aluminium durch Elektrolyse seiner gelösten Verbindungen erhalten zu haben.

Die ältesten diesbezüglichen Angaben finden sich in dem englischen Patente von Thomes und Tilly[1]), die eine wässerige Lösung frischgefällten Aluminiumhydroxydes in Cyankalium elektrolysieren, und in der Patentschrift von Corbelli[2]), der folgenden Elektrolyten empfiehlt: 2 Teile Aluminiumsulfat oder Alaun, gelöst mit 1 Teil Calcium- oder Natriumchlorid in 7 Teilen Wasser. Anode soll Quecksilber, Kathode Zink sein.

Dinglers Journal bringt in seinem ersten Augustheft des Jahres 1854 einen Bericht über ein „angebliches" Verfahren, um Kupfer auf galvanischem Wege mit Aluminium oder Silicium zu überziehen. Um Aluminium zu erhalten, stellt man eine Lösung von Thonerdehydrat in Salzsäure her; in die Flüssigkeit bringt man ein poröses Thongefäss, das eine amalgamierte Zinkplatte und Schwefelsäure (1:12) enthält. Die Zinkplatte steht durch einen Kupferdraht mit einem gleich grossen Kupferblech in Verbindung, die ebenfalls in die Thonerdelösung taucht. Nach wenigen Stunden soll sich die Kupferplatte mit einem dünnen Aluminiumüberzug bedecken, der angeblich die Farbe von Blei zeigt, durch Polieren blank wie Platin wird und weder an der Luft noch im Wasser anlaufen soll. Dieser Überzug soll sich übrigens auch aus Lösungen von Alaun und Aluminiumacetat niederschlagen.

In einem ganz ähnlichen Apparate wird auch Silicium abgeschieden aus einem Elektrolyten, der durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Kieselerde mit 2,5 Teilen Natriumcarbonat und Lösen der Schmelze in Wasser hergestellt wird. Schaltet man überdies in den Stromkreis ein paar Smee-Elemente ein, so erfolgt die Abscheidung von Silicium sehr rasch und zwar, wie der Patentnehmer George Gore[3]) (Birmingham) behauptet, als silberweisser Überzug.

J. Nickles[4]) ist der Ansicht, dass in den eben beschriebenen Versuchen eine elektrolytische Ausfällung wohl beobachtet worden sein mochte, dass der Niederschlag jedoch keinesfalls Aluminium war, sondern vielmehr Zink, das aus dem in der porösen Zelle enthaltenen Zinksulfat entstanden sein konnte.

---

1) Engl. Pat. Nr. 2756 von 1855. Nach J. W. Richards, Aluminium, 2. Aufl. London 1890.

2) Engl. Pat. Nr. 507 von 1858. Nach J. W. Richards, loc. cit.

3) Philosophical Magazine, 1854, März. S. 227.

4) Journal de Pharmacie, 1854, Juni. S. 476.

Jeanson[1]) elektrolysiert bei einer Temperatur von 60° C. Aluminiumsalzlösungen vom spezifischen Gewichte 1,15 — 1,16.

Haurd[2]) empfiehlt eine wässerige Lösung von Kryolith (?) in Magnesium- oder Manganchloriden.

Bertram[3]) behauptet, das Metall aus Aluminium-Ammoniumfluoridlösungen niedergeschlagen zu haben.

J. Braun[4]) (Berlin) versichert, Aluminium durch Elektrolyse einer Alaunlösung vom spez. Gewicht 1,03 — 1,07 bei gewöhnlicher Temperatur erhalten zu haben.

Nach einem englischen Patente von Overbeck und Niewerth[5]) elektrolysiert man eine wässerige Lösung von Salzen des Aluminiums mit organischen Säuren, oder von Mischungen, die ähnliche Salze bilden, oder endlich von Aluminiumsulfat im Vereine mit anderen Metallchloriden.

Senet[6]) beansprucht für sich ein dem vorausgehenden ähnliches Verfahren; er verwendet hierbei nur Ströme von 6 — 7 Volt und 4 Amp.

Walter[7]) elektrolysiert eine Lösung von Aluminiumnitrat unter Anwendung eines platinierten Kupferbleches als Elektrode.

Reinbold[8]) empfiehlt folgenden Elektrolyten zur Darstellung von Aluminiumüberzügen auf anderen Metallen: 50 Teile Alaun werden in 300 Teilen Wasser gelöst, mit 10 Teilen Aluminiumchlorid versetzt und auf 93° C. erwärmt; nach dem Abkühlen fügt man der Lösung 39 Teile Cyankalium zu.

R. de Montgelas[9]) schlägt aus einer eisenhaltigen Lösung von Aluminiumchlorid zuerst elektrolytisch Eisen nieder und scheidet dann nach Zugabe von Blei-, Zink- oder Zinnoxyd das Aluminium gleichzeitig mit dem Metall des zugesetzten Oxyds ab.

Nach Falk und Schaag[10]) werden Salze des Aluminiums mit nicht flüchtigen organischen Säuren in wässeriger Lösung mit den Cyaniden von Kupfer, Gold, Silber, Zinn oder Zink gemischt; die Leitfähigkeit des so erhaltenen Bades wird durch Zusatz eines Alkali-Nitrats oder -Phosphats

1) Annual Record of Science and Industry 1875. Nach J. W. Richards, Aluminium. 2. Aufl. London 1890.

2) U. S. A. P. Nr. 228900 vom 15. Juni 1880. Nach Richards loc. cit.

3) Compt. rend. Bd. LXXXIII, 1876, S. 854.

4) D. R. P. Nr. 28760.

5) Engl. Pat. Nr. 5756 von 1883; nach J. W. Richards, Aluminium loc. cit.

6) Cosmos les mondes 1885; nach Richards loc. cit.

7) D. R. P. Nr. 40626.

8) Jewellers Journal 1887.

9) Engl. Pat. Nr. 10607 von 1886.

10) D. R. P. Nr. 48078.

erhöht und hierauf unter dem Einfluss des Stromes die entsprechende Legierung abgeschieden.

Burghardt und Twining elektrolysieren wässerige Lösungen von Alkalialuminaten, denen Cyanide und eventuell auch andere Metalloxyd-Alkali-Verbindungen zugesetzt werden. Bei einer Temperatur von 80° C. soll sich aus dieser Lösung nach Angabe der Patentinhaber Aluminium oder eine seiner Legierungen niederschlagen.

Nach Nahnsen und Pfleger[1]) befördert, im Gegensatze zu den bisherigen Verfahren, gerade die Abkühlung des Elektrolyten bis zu 4° C. die Abscheidung reinen Aluminiums oder seiner Legierung mit Magnesium.

Nach Rietz und Herold[2]) soll aus einer Lösung, die Aluminium, Stärke und Traubenzucker enthält, und die zwischen Platinelektroden bei starken Stromdichten elektrolysiert wird, Aluminium fallen, allerdings in schwammiger Form.

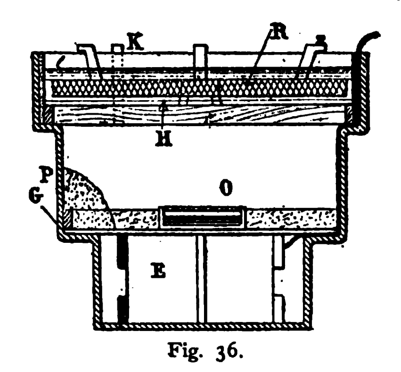


Fig. 36.

Wissenschaftliche Publikationen amerikanischen[3]) und deutschen[4]) Ursprungs berichten über ein Verfahren, Eisen elektrolytisch mit Aluminium zu überziehen, das in den Fabriken der Tacony Iron and Metal Company in Tacony, Pennsylvanien, thatsächlich ausgeführt worden sein soll; nähere Details, die in metallurgischer Hinsicht von Interesse wären, fehlen jedoch.

Felt will Aluminium in einem Apparate abscheiden, der in Fig. 36 abgebildet ist und dessen Zweck recht unklar ist. *E* stellt die kreuzförmige Kupferkathode dar, die oben von einem Kupferdrahtnetze *G* überragt wird. Die positive Elektrode *R*, die sich im oberen Teile des Gefässes befindet, hat die Gestalt eines kreisrunden Gitters und besteht aus Zink, das zu seiner Amalgamation mit Quecksilberkanälen *C* versehen ist. Ein Pergamentdiaphragma *H* teilt die ganze Zelle in zwei Teile; die Röhre *K* dient als Abzug für die während der Elektrolyse entwickelten Gase. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure verwendet, die mit etwas Quecksilbernitrat, gelöst im hundertfachen Gewicht Wasser, versetzt wird; aus

1) D. R. P. Nr. 46753.
2) D. R. P. Nr. 58136.
3) Iron Age, 1892, 25. Februar und 2. Juni.
4) Stahl und Eisen 1892, Nr. 7 und 14.

dem im durchlochten Gefässe *O* befindlichen Quecksilber wird letzteres stetig nachgeliefert. Das Aluminiumerz *P*, z. B. reiner Thon, wird auf das Metallnetz geschichtet und soll nach Felt durch den Strom in Kieselerde, das durch das Netz durchfällt und sich am Boden des Apparates ansammelt, und in Aluminium, das sich an dem Metalldrahtgitter, nicht aber an den übrigen Teilen der Kathode *E* niederschlägt, zersetzt werden. Um reines Aluminium zu erhalten, lackiert man zweckmässig die eine der Oberflächen des Netzes, so dass sich das Metall nur an der anderen Fläche abscheidet. — Es ist selbstverständlich, dass diesem Patente ebenso wie allen übrigen dieser Gruppe irgend eine ernstere Bedeutung nicht zukommt.

Schliesslich sei noch das Verfahren von Whole erwähnt, nach welchem eine Lösung von Alaun, bei Zusatz von Cyankali elektrolysiert, metallisches Aluminium liefern soll.

Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen.

Unter den zahlreichen Verfahren, welche die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Verbindungen zum Gegenstande haben, sind es eigentlich nur drei, die technische Anwendung gefunden haben und noch finden, nämlich die von Héroult, Minet und Hall.

Bei Durchsicht der betreffenden Patentbeschreibungen scheinen sich diese Verfahren sowohl im Hinblick auf ihren Grundgedanken als auch betreffs der Zusammensetzung des elektrischen Bades und der Anordnung der Apparate nicht wesentlich von anderen Prozessen derselben Gruppe zu unterscheiden. Sicherlich war dies die Ursache, dass einzelne Autoren an der Ausführbarkeit der genannten Verfahren zweifelten und nach einem vielleicht zu oberflächlichen Urteile dahin gelangten, dass dieselben ja nichts Neues böten. Sieht man jedoch näher zu, so erkennt man leicht, dass die oben genannten für die Elektrometallurgie des Aluminiums geradezu bahnbrechenden Prozesse nur in sehr entfernter Beziehung zu ihren Vorgängern stehen.

Sollte sich die Elektrometallurgie des Aluminiums auf sicherer Grundlage weiterentwickeln können, so waren vor allem solide Apparate zu konstruieren, die sich auch gegen ätzende Materialien in geschmolzenem Zustande — z. B. gegen Fluoride — widerstandsfähig erweisen mussten, und die weder durch die Einwirkung des Elektrolyten noch durch Dauerbetrieb Schaden nehmen durften. Ferner mussten Kohlenanoden zur Anwendung gelangen, die bei grösstmöglicher Billigkeit und bei geringem Gehalt an Verunreinigungen Dauerhaftigkeit gegen Hitze

mit guter Leitfähigkeit vereinigten; kurz, es musste das Problem eines rationellen elektrischen Ofens gelöst werden.

So standen denn die Elektrometallurgen vor einer ganz bestimmten Aufgabe; allerdings war schon anfangs 1887 Elektrolyt-Aluminium auf den Markt gekommen, doch die wirklich konkurrenzfähigen Verfahren zu dessen Darstellung datieren erst aus einer späteren Zeit, aus den Jahren 1890 und 1891, und durch diese bis in alle Details auf das genaueste ausgearbeiteten Methoden wurde nicht nur die Aluminiumindustrie gefördert, sondern mit ihr die gesamte Elektrometallurgie.

Die Öfen, die ursprünglich nur den Anforderungen der Elektrolyse geschmolzener Verbindungen genügen sollten, wie z. B. der Ofen von Héroult, konnten später ohne wesentliche Abänderungen auch für elektrothermische Prozesse Anwendung finden, so für die Darstellung von Legierungen, von Metall-Carbiden, -Boriden, und -Siliciden.

Verfahren von Davy. Nachdem es Davy[1]) geglückt war, die Alkalihydrate durch den elektrischen Strom zu zersetzen, versuchte er im Jahre 1807 dieselbe Methode bei Thonerde zur Gewinnung von metallischem Aluminium anzuwenden, doch ohne bei den schwachen Strömen, die ihm damals zur Verfügung standen, zu einem Resultate zu gelangen. Erst als er wenige Jahre später[2]) seine Untersuchungen wieder aufnahm, gelang es ihm, eine Legierung von Aluminium und Eisen darzustellen und zwar auf folgendem Wege:

Ein Platinblech, das mit dem positiven Pole einer galvanischen Säule von 1000 Elementen verbunden war, wurde mit einer Schicht feuchter, stark gepresster Thonerde bedeckt, in die ein Eisendraht eingeführt war, der mit dem negativen Pole der Säule in Verbindung stand. Der Draht geriet alsbald in Rotglut und schmolz an der Kontaktstelle. Die erkaltete Masse war, abgekühlt, spröder als Eisen und erwies sich als eine Legierung von Eisen und Aluminium. Allerdings wurde letzteres bei dieser Reaktion nicht durch einen reinen elektrolytischen Vorgang ausgeschieden, sondern vielmehr durch einen elektrothermischen, der einigermassen an die Methoden von Cowles und Héroult erinnert.

Verfahren von Bunsen. Bunsen[3]) gebürt das Verdienst, zum erstenmale auf elektrolytischem Wege reines Aluminium dargestellt zu haben (1854), und zwar durch Elektrolyse geschmolzener Aluminiumverbindungen. Er benutzte hierzu den Apparat, der ihm zwei Jahre vorher zur elektrolytischen Gewinnung von Magnesium gedient hatte (Fig. 37),

---

1) Philosophical Transactions, London 1808.

2) Philosophical Transactions, London 1810.

3) Poggendorfs Annalen, XCII, 1854.

und der ihm jetzt bei der Zerlegung des Aluminium-Natrium-Doppelchlorids vorzügliche Dienste leistete.

Verfahren von Deville. Fast gleichzeitig mit Bunsen gelang es Henri Sainte Claire Deville[1]), kleine Mengen Aluminium auf elektrischem Wege zu gewinnen, und zwar gleichfalls durch Zersetzung des Aluminium-Natrium-Doppelchlorids.

Zweifellos hatte der französische Forscher, als er am 14. August 1854 in der Akademie der Wissenschaften über seine Untersuchungen berichtete, noch keine Kenntnis von den Arbeiten Bunsens, die ganz kurz vorher, am 9. Juli, in Poggendorfs Annalen erschienen waren. Aber

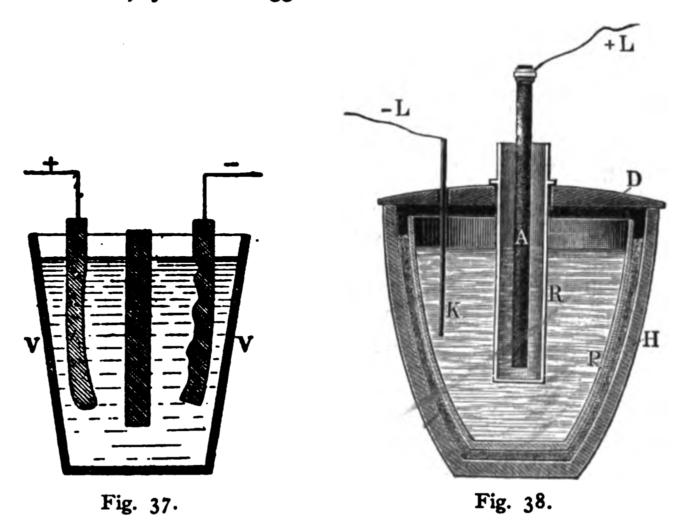


Fig. 37. Fig. 38.

wenn er auch dieser letzten Publikation Bunsens keine Erwähnung that, so verfehlte er nicht, in seiner Mitteilung auf das Verfahren hinzuweisen, nach welchem Bunsen im Jahre 1852 Magnesium dargestellt hatte, indem er dessen Chlorid elektrolysierte, und anzuerkennen, „dass der deutsche Forscher hiermit einen Weg gewiesen hat, der in den verschiedensten Richtungen zu interessanten Ergebnissen führen dürfte“.

Der Apparat, dessen sich der französische Gelehrte bediente, bestand aus einem Porzellantiegel *P* (Fig. 38), der in einen hessischen Tiegel *H* eingesetzt war; das ganze war mit einem Deckel *D* verschlossen, in dem zwei Öffnungen angebracht waren, eine schmale, spaltförmige, für das als negative Elektrode dienende Platinblech *K* und eine grössere, kreisrunde, zur Einführung des porösen Cylinders *R*. In letzteren reichte die stabförmige Anode *A*, die aus Retortenkohle bestand. Zwischen dem

1) Ann. de chimie et de physique, XLIII (1854). S. 27.

Boden dieses Cylinders und dem des Tiegels waren einige Centimeter Spielraum gelassen.

Der Tiegel und die Zelle wurden bis zu gleicher Höhe mit geschmolzenem Aluminium-Natrium-Chlorid gefüllt, das durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Teilen wasserfreien Aluminiumchlorids und 1 Teil Natriumchlorid dargestellt wurde. Diese beiden Salze vereinigen sich bei ungefähr 200° C. unter Wärmeentbindung, wobei eine leichtflüssige Masse entsteht, die bei der geringsten Temperaturerhöhung reichliche Dämpfe von Aluminiumchlorid entwickelt.

Bei Stromdurchgang wird das Aluminiumchlorid zersetzt; das Chlor wandert zur Anode *A* und entweicht daselbst. Das Aluminium scheidet sich an der Kathode *K* ab, von wo man es von Zeit zu Zeit entfernt, indem man die Elektrode aus dem Bade herausnimmt und erkalten lässt. Auf diese Weise erhält man schliesslich kleine Mengen Aluminium in Form eines metallischen Regulus.

Um den Aluminiumgehalt der Schmelze konstant zu erhalten, empfiehlt Deville[1]) Anoden, die aus einer gepressten Mischung von Aluminiumoxyd und Kohle bestehen. Dieser Vorschlag wurde später von Le Chatelier und Lontin wieder aufgenommen; ich selbst setze meinem Anodenmaterial stets einige Teile Aluminiumoxyd zu, aber weniger um Schwankungen in der Zusammensetzung des Bades zu verhüten, als um den Anoden erhöhte Festigkeit zu geben.

Verfahren von Gaudin[2]). Dasselbe beruht auf der Elektrolyse einer Schmelze von Kryolith und Chlornatrium. Durch den Strom wird das Fluorid zersetzt, Fluor scheidet sich am positiven, Aluminium am negativen Pole ab. Nähere Details sind nicht bekannt.

Verfahren von Kagenbusch[3]) (1872). Thon wird mit Hilfe von Flussmitteln geschmolzen und nach Zusatz von Zink elektrolysiert, das sich angeblich mit Aluminium legieren soll und von demselben durch Destillation oder durch einen Treibprozess getrennt werden kann.

Die Patente von Berthaut[4]) (1879; ähnlich dem Prezesse Devilles) und von Faure (1880), der Aluminiumchlorid elektrolytisch zerlegt, ohne dass nähere Apparatendetails bekannt geworden wären, seien bloss der Vollständigkeit halber genannt.

---

1) H. St. Cl. Deville, Aluminium, S. 95, Paris 1859.

2) Moniteur scientifique, XI, S. 62, nach J. W. Richards, Aluminium, 2. Aufl. London 1890.

3) Engl. Pat. Nr. 4811 von 1872, nach Richards loc. cit.

4) Engl. Pat. Nr. 4087 von 1879.

Verfahren von Lontin. Wenn auch die Arbeiten dieses Forschers über die Gewinnung von Aluminium, die bis vor das Jahr 1880 zurückreichen und erst mit seinem Tode (1886) endeten, zu keinem endgültigen Abschlusse gelangten, so sind sie dennoch für die Elektrometallurgie von bleibendem Werte gewesen, schon infolge ihrer Ausführlichkeit und Präzision, die ja auch alle anderen Arbeiten Lontins auszeichnet; und wenn wir heute zugestehen müssen, dass die Elektrometallurgie unseres Metalles dank der Patente von Héroult, Hall und Minet — die übrigens einander so ähnlich sind, dass sie fast ein Verfahren zu bilden scheinen — auf sicherer und fester Grundlage beruht, Lontin gebührt das Verdienst, deren Vorläufer zu sein.

Bei seinen Untersuchungen (1882) ging er von der Elektrolyse einer Schmelze aus, in der Thonerde gelöst war, und die zweifellos eine Mischung von Kryolith und Kochsalz bildete, also die nämliche Zusammensetzung hatte, wie späterhin die Bäder von Héroult und Hall.

1886 giebt Lontin seinen ersten Vorschlag auf; er behält zwar die Kryolith-Kochsalz-Schmelze bei, doch setzt er derselben keine Thonerde zu, sondern benützt, zurückgreifend auf die alte Devillesche Anordnung, einfach eine Anode, die aus einer Kohle-Thonerde-Mischung besteht. Dabei nimmt Lontin an, dass der Strom bei der Elektrolyse nur das Natriumchlorid zerlegt und nicht auch den Kryolith. Das Chlor, das sich an der positiven Elektrode abscheidet, verbindet sich mit Al_2O_3 und bildet Al_2Cl_6, das sich dem Bade beimischt. Sobald das Aluminiumchlorid eine gewisse Konzentration überschritten hat, wird nur dieses und nicht mehr Kochsalz vom Strome zerlegt. Von diesem Momente an scheidet sich an der Kathode Aluminium ab, und zwar im geschmolzenen Zustande, da die Temperatur des Bades höher liegt als der Schmelzpunkt des Metalles, während an der Anode das sich entwickelnde Chlor mit der dem zersetzten Aluminiumchlorid äquivalenten Menge Thonerde in Reaktion tritt.

Allerdings kam Lontin bei diesen Untersuchungen, die sein frühzeitiger Tod allzu schnell abschloss, zu keinem endgültigen Resultate, doch war, wie schon bemerkt, hiermit die Bahn eröffnet, die zum Ziele führen sollte.

Verfahren von Graetzel [1]. Dieses beruht auf der Elektrolyse eines Gemenges geschmolzener Chloride und Fluoride. Der Apparat (Fig. 39) besteht aus einem Schmelzgefäss aus Porzellan, Steingut oder einem anderen passenden feuerfesten Material, das vor der direkten Berührung mit den Feuergasen durch einen Metallmantel geschützt ist. Das

---

1) D.R.P. Nr. 26962.

Gefäss ist im Innern mit Metall, und zwar vorzugsweise mit Aluminium ausgekleidet, das als Kathode dient. Die Anode wird von einem Kohlenstab *K* gebildet, welcher von einer Porzellanröhre *G* eingeschlossen wird, die mit spaltenförmigen Ausschnitten *g* und einem Chlorentbindungsrohr *p* versehen ist.

Während der Elektrolyse wird durch den Apparat ein reduzierendes Gas geleitet, das bei O' ein- und bei O^2 austritt. Um die Spannung zu vermindern, und um gleichzeitig dem Bade nach Massgabe seiner Erschöpfung frisches Material zuzuführen, befinden sich in der Porzellanröhre *G*, zu beiden Seiten der Kohlenelektrode und ohne jeden Kontakt mit derselben, Platten oder Stäbe *M*, die aus einer Mischung von äquivalenten Mengen Thonerde und Kohle bestehen.

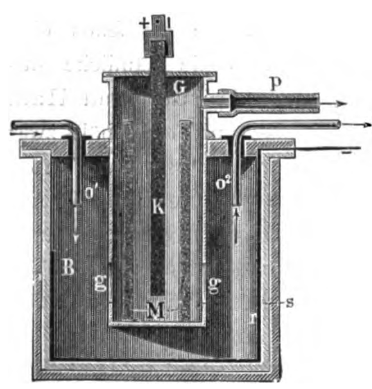


Fig. 39.

Zur technischen Verwertung ist dieses Verfahren, das sich dem Lontinschen Aluminiumprozesse anschliesst, niemals gekommen, und selbst sein Erfinder hat sich, nach Angabe Borchers', in seiner Eigenschaft als Direktor der Hemelinger Aluminium- und Magnesiumfabrik zur Aluminiumgewinnung nicht seines eigenen Patentes, sondern des Patentes von Beketoff bedient, das auf der Reduktion von Kryolith durch Magnesium basiert.

Verfahren von Boguski-Zdziarski[1]) (1884). Dieses Patent hatte hauptsächlich die Darstellung von Aluminiumlegierungen zum Zwecke. Seine Ähnlichkeit mit der Lontinschen Arbeitsweise erkennt man aus der folgenden Patentbeschreibung: Kryolith oder andere Aluminiumverbindungen werden mit geeigneten Flussmitteln gemischt und in einem durch Flammengase erhitzten Eisen- oder Graphittiegel geschmolzen. Am Boden des Tiegels befindet sich das Metall, das mit Aluminium legiert werden soll. Kathode ist während der Elektrolyse die Legierung selbst, während als Anode ein in die Schmelze tauchender Kohlenstab dient.

Verfahren von Farmer[2]) (1885). Dieses beruht auf der Elektrolyse geschmolzenen Aluminiumchlorids in einem Tiegel, dessen leitende Wände die Kathode bilden.

1) Engl. Pat. Nr. 3090 von 1884.

2) U. S. A. P. Nr. 315 266.

Verfahren von Grousilliers[1] (1885). Um die bei der hohen Temperatur der elektrolytischen Zelle schon recht beträchtlichen Verluste von Aluminiumchlorid infolge Verflüchtigung zu vermeiden, empfiehlt Grousilliers, in geschlossenen Gefässen unter Druck zu elektrolysieren.

Verfahren von Grabau[2]. Unter den Verunreinigungen des elektrolytisch aus geschmolzenen Fluoriden gewonnenen Aluminiums kommen vor allem jene in Betracht, die — wie Eisen und Silicium — infolge des je nach den Temperaturverhältnissen und dem Fluoridgehalt mehr oder

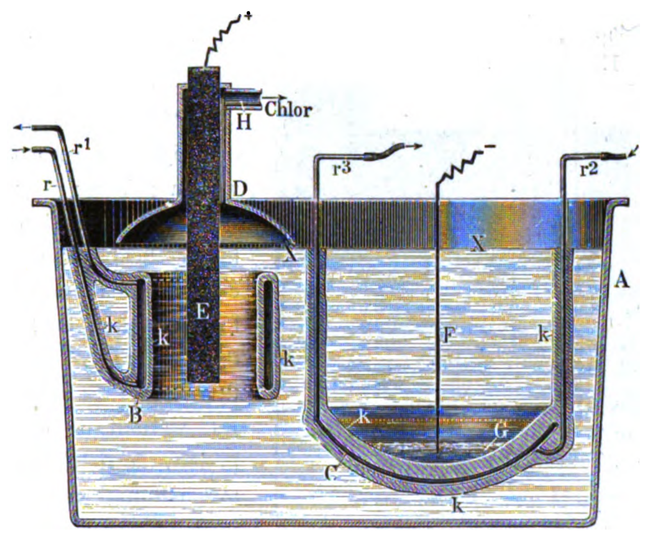


Fig. 40.

minder heftigen Angriffes des Bades auf die Gefässwandungen aus den letzteren in die Schmelze gelangen.

Bei gekühlten Polzellen hofft daher Grabau nach folgendem Verfahren reines Aluminium zu erhalten: Bei der elektrolytischen Zerlegung eines feuerflüssigen Bades aus Kryolith und Kochsalz scheidet sich bekanntlich das Chlor am positiven, geschmolzenes Aluminium am negativen Pole aus. Da geschmolzener Kryolith jedes feuerfeste, nichtleitende Material angreift, so müssen die betreffenden Apparatenteile durch eine unangreifbare, isolierende Hülle vor der Einwirkung des Bades oder der aus demselben abgeschiedenen Elemente geschützt werden. Grabau erreicht dies durch folgende Konstruktion (Fig. 40).

A ist ein eisernes Schmelzgefäss, das von aussen durch Feuergase soweit erhitzt wird, dass die Schmelze leichtflüssig bleibt; ihr Niveau steigt

1) D. R. P. Nr. 34407.
2) D. R. P. Nr. 45012.

bis *XX*. *B* ist eine doppelwandige Metallzelle von ringförmiger, cylindrischer Gestalt, die durch Luft oder Wasser gekühlt wird. Das ausgeschiedene flüssige Aluminium vereinigt sich in einem muldenförmigen Sammelgefäss *C*, das gleichfalls mit Doppelwänden versehen ist, zwischen denen Luft oder Wasser zirkuliert. Infolge der so erreichten Kühlung erstarrt die geschmolzene Masse an der ganzen Oberfläche der Zelle, des Sammelgefässes und der Zuleitungsrohre $r\,r^1$ und $r^2\,r^3$, und die hierdurch gebildete nichtleitende Kruste *K* kann weder von der Schmelze noch vom Aluminium angegriffen werden.

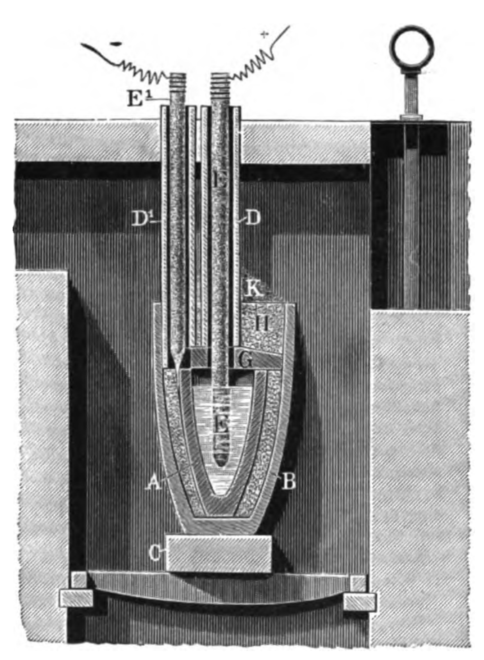


Fig. 41.

Meines Erachtens ist ein derartiger Apparat nicht anwendungsfähig; zumindest würde er nicht den vom Erfinder beabsichtigten Zweck erreichen, da dieser ja zweifellos übersehen hat, dass auch das eiserne Aussengefäss *A* durch die Schmelze leidet. Es werden sich Eisensalze bilden, die sich dem Bade zumischen und nach Massgabe ihrer Bildung vom Strome zersetzt werden, so dass das gefällte Aluminium unter diesen Bedingungen jedenfalls stark eisenhältig sein wird. Um bessere Resultate zu erzielen, müsste das Gefäss *A* ebenso gekühlt werden, wie die Zelle *B* und der Behälter *C*, dann aber müsste auch die Heizung von aussen entfallen und die zur Erhaltung des Schmelzflusses nötige Wärmezufuhr der Stromarbeit entnommen werden.

Verfahren von Henderson[1]) (1887). Nach diesem, dem ersten Lontinschen Verfahren ähnlichem Patente wird eine Lösung von Thonerde in geschmolzenem Kryolith der Elektrolyse unterworfen, wobei die dem ausgeschiedenen Metall äquivalente Menge Thonerde stetig ersetzt wird. Der Tiegel *A* (Fig. 41), der von aussen geheizt wird, besteht aus Kohle und bildet gleichzeitig die Kathode. Er wird von einem zweiten Tiegel *B* aus Graphit umschlossen, der als schützender Mantel dient;

1) Engl. Pat. Nr. 7426 von 1887.

der Zwischenraum zwischen diesen beiden Tiegeln ist mit Graphitpulver ausgefüllt. Der Kontakt mit der Stromleitung wird durch den Kohlenstab E^1 besorgt, der von der Thonröhre D^1 umhüllt ist. Die Kohlenanode E, die gleichfalls durch eine Thonröhre D geschützt ist, wird in das Bad durch eine Öffnung eingeführt, die sich im Deckel G befindet. Letzterer ist mit einer Schicht Thonerde bedeckt. Die ganze Vorrichtung ruht auf einer Unterlage aus Chamotte. Für die Elektrolyse ist eine elektromotorische Kraft von 3 Volt hinreichend.

Das Patent von Henderson gleicht nach seiner Beschreibung noch am meisten den thatsächlich zur Anwendung gekommenen Verfahren, doch scheint mir dessen Einführung in die Praxis selbst nicht vom Erfinder ernstlich vorgesehen worden zu sein.

Verfahren von Lossier[1]. Es wird eine Mischung von geschmolzenem Kryolith und Chlornatrium unter allmählichem Nachfüllen von Thonerdesilikat oder Kaolin elektrolysiert. Auf diese Weise kann jedoch nicht reines Aluminium, sondern nur ein stark siliciumhältiges Metall gewonnen werden.

Nach einem dem Lossierschen Patente ähnlichen Verfahren — Zusatz von Bauxit zu einem Bade aus Fluoraluminium — ist es Verfasser gelungen, unter sehr vorteilhaften Bedingungen ein Ferro-Silicium-Aluminium zu erhalten, das sich direkt für die Raffinierung von Stahl verwenden liesse, doch scheint dieser Vorschlag bisher bei den Metallurgen keinen Anklang gefunden zu haben.

Schliesslich wollen wir noch das Verfahren von Rogers[2]) erwähnen, das auf der Elektrolyse geschmolzenen Kryoliths mit Kathoden aus geschmolzenem Blei beruht, dann das Patent von A. Winkler[3]) (Görlitz), das wohl von ganz falschen Gesichtspunkten ausgeht, indem es die Elektrolyse von Thonerde-Phosphaten und -Boraten empfiehlt, und endlich das

Verfahren von Feldmann[4]) (1887), nach welchem eine Mischung von Aluminium-Natrium-Doppelfluorid mit Barium-, Strontium-, Calcium-, Magnesium- und Zinkchloriden, oder auch ein Gemenge von Aluminiumhaloidsalzen mit Oxyden elektropositiverer Metalle (1889) elektrolysiert wird.

Unter allen bisher erörterten Vorschlägen zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium befindet sich keiner, der industriell von

---

1) D. R. P. Nr. 31089.

2) Proceedings of the Wisconsin Natural History Society, April 1889. — J. W. Richards, 2. Aufl. London 1890.

3) D. R. P. Nr. 45824.

4) D. R. P. Nr. 49915 von 1887.

Bedeutung wäre. Technisch wichtige Verfahren giebt es nur drei, nämlich die von Minet, Héroult und Hall. Diese sollen im folgenden detailliert beschrieben werden.

Verfahren von Minet.

Es war ein doppelter Zweck, den ich mit meinen Arbeiten über die Elektrometallurgie des Aluminiums verband.

Einerseits suchte ich für ein Metall, das, wie das Aluminium, eine so viel versprechende Zukunft hat, eine möglichst ökonomische Darstellungsart zu finden, andererseits wollte ich damit ein Problem viel allgemeineren Inhaltes lösen, das Problem der Elektrolyse wasserfreier, geschmolzener Elektrolyte.

Wir wissen, dass der elektrische Strom in zweifacher Weise wirken kann, elektrolytisch und elektrothermisch. Die Untersuchungen des Verfassers liegen grossenteils in der ersten Richtung, nicht ohne jedoch in mancherlei Ofenkonstruktionen auf das zweite Gebiet überzugreifen.

Indem ich bei meinen Studien zunächst von den allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Stromes ausgieng, stiess ich alsbald auf seine technisch so wichtige Fähigkeit, im begrenzten Raume grosse Mengen von Energie aufzuspeichern, ein Prinzip, das sich etwa in folgender Weise ausdrücken liesse: Wie immer auch ein elektrisches Phänomen vom physikalischen Standpunkte aus beschaffen sein mochte, sei es ein Leucht- oder Wärmeeffekt, ein elektrolytischer oder elektrothermischer Vorgang, die Nutzbarmachung der durch die Elektricität angesammelten Energie ist um so grösser, je kleiner der Raum ist, in dem sich die Reaktion abspielt.

Nur der genauesten Befolgung dieses Satzes, dessen Richtigkeit ja von vornherein evident ist, habe ich es zu danken, dass ich durch meine Arbeiten, die vom Februar 1887 an datieren, das Problem der elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus dessen geschmolzenen Salzen lösen konnte. Ist doch dies das nämliche Prinzip, auf Grund dessen Cowles und Héroult zur elektrothermischen Darstellung von Kupfer- und Eisenlegierungen des Aluminiums gelangten, und welches später Moissan und Bullier anwenden sollten, um krystallisiertes Calciumcarbid zu erzeugen; und wenn Willson nur wenig definierte Carbide darzustellen vermochte, so liegt dies grossenteils an der Nichtbeachtung des genannten Grundsatzes seitens dieses Forschers.

Die elektrolytische Zerlegung feuerflüssiger Materialien hatte bis zur erfolgreichen elektro-metallurgischen Gewinnung von Aluminium nur beschränkte Anwendung gefunden. Man bediente sich dieses Prozesses unter Umständen in der Chemie für wissenschaftliche Zwecke, z. B. um

die Zerlegung schwer reduzierbarer Stoffe zu bewerkstelligen, und wenn derselbe Weg auch für die Darstellung gewisser Metalle, so der Alkalien und alkalischen Erden, eingeschlagen wurde, die Untersuchungen auf diesem Gebiete blieben beschränkt, wenigstens was die industrielle Verwertung betrifft.

Bei meinen Bestrebungen, Elektrolyt-Aluminium möglichst billig und in grossen Quantitäten auf den Markt zu bringen, habe ich gleichzeitig die besten Bedingungen zu finden gesucht für die Elektrolyse geschmolzener Salze überhaupt. Diesbezüglich kommen in Betracht: die Zusammensetzung des Bades, seine Temperatur, Beweglichkeit, Dichte, Unveränderlichkeit, Beständigkeit, die Dimensionen der Elektroden und des Tiegels, welcher die Schmelze enthält, und schliesslich die Beschaffenheit der einzelnen Apparatenteile. Dass diese Resultate nur durch spezielle Einrichtungen und durch neue Apparate erreicht werden konnten, versteht sich von selbst.

Bei dem Versuche einer theoretischen Behandlungsweise des betrachteten Phänomens gelangt man zu einer Formel, welche die Konstanten des Stromes mit denen des Elektrolyten verbindet, und zwar für die drei Stadien des Beginnens, des Verlaufes und der Beendigung der Elektrolyse.

Der erste Teil meiner Untersuchungen nahm zwei Jahre in Anspruch; während dieser Zeit fand meine Methode an zwei Orten industrielle Verwertung, in Paris, impasse du Moulin-Joli (1887) und in Creil (1888); später wurde die Anlage in Creil, wo mir nur eine dreissigpferdige Dampfmaschine zur Verfügung stand, nach Saint-Michel de Maurienne (1891) verlegt, wo ich bis zum Jahre 1894 mit einer Wasserkraft von 500 Pferden arbeitete. — Die Mittel zur Fortführung meiner Experimente verdanke ich den Gebrüdern Bernard.

Wahl des Elektrolyten. Es giebt drei Arten von Aluminiumsalzen, die im geschmolzenen Zustand der Elektrolyse unterworfen werden können: die Haloidsalze, also jene, bei denen das Säureradikal ein Halogen ist, die Oxy- oder Doppelsalze, bestehend aus Aluminiumoxyd, kombiniert oder gemengt mit einem Aluminium-Halogensalz, und schliesslich, nach Angabe einiger Erfinder, die Sulfide. Ich selbst befasste mich, im Anschlusse an die Untersuchungen von Deville und Lontin, hauptsächlich mit dem Chlorid und Fluorid des Aluminiums.

Der Schmelzpunkt des reinen Fluorids liegt bei sehr hoher Temperatur und zwar so nahe seinem Siedepunkte, dass es beim Erhitzen direkt vom festen in den gasförmigen Zustand übergeht. Aber selbst wenn man es hinreichend lange Zeit flüssig erhalten könnte, so liesse es sich

dennoch nicht elektrolysieren, da es, wie alle reinen Salze, im schmelzflüssigen Zustande ein schlechter elektrischer Leiter ist; um seine Leitfähigkeit zu erhöhen, muss man es mit dem Salze eines anderen Metalles, z. B. mit Natriumfluorid, kombinieren, d. h. ein Doppelsalz bilden.

Das Aluminiumchlorid schmilzt bei niedrigerer Temperatur (185°) und zeigt hinsichtlich des Schmelzens dieselbe Erscheinung wie das Fluorid; gleich diesem ist es erst als Doppelsalz ein guter Leiter.

Als Elektrolyt dienten mir die folgenden Mischungen: einerseits 40 Teile Aluminium-Natrium-Doppelchlorid und 60 Teile Natriumchlorid, andererseits 40 Teile Aluminium-Natrium-Doppelfluorid und gleichfalls 60 Teile Natriumchlorid.

Das Aluminiumchlorid ist auch als Doppelsalz, und selbst wenn es mit überschüssigem Alkalisalz gemengt ist, ungemein flüchtig; bei der geringsten Temperaturerhöhung entweichen aus dem Bade ätzende Dämpfe, die die Überwachung der Elektrolyse erschweren und auch nicht ungefährlich sind.

Ein Bad mit Aluminiumfluorid als wesentlichem Bestandteil giebt die besten Resultate.

Eigenschaften des Elektrolyten. Die Zusammensetzung der Schmelze, wie ich sie endgültig beibehielt, entsprach der Formel:

$$12\,NaCl + Al_2F_6 \cdot 6\,NaF.$$

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 675°; bei 1056° beginnt sie sich zu verflüchtigen; ihre Dichte beträgt bei 829° 1,76, ihr Ausdehnungskoeffizient im geschmolzenen Zustande ist $5{,}10^{-5}$, ihre spezifische Leitfähigkeit bei 870° 3,1 und daher ihr spezifischer Widerstand 0,323 Ohm. Ist C_t die spezifische Leitfähigkeit und R_t der spezifische Widerstand bei der Temperatur t, so gilt die Beziehung

$$C_t = 3{,}1\,[1 + 0{,}00334\,(t - 870^0)]$$

$$R_t = \frac{0{,}323}{1 + 0{,}00334\,(t - 870^0)}\,.$$

Für eine Stromstärke von 4000 Amp. beläuft sich die Beschickung auf 60 kg. Bei 800° ist die Schmelze hinreichend flüssig, um die Elektrolyse ungestört zu unterhalten, und dabei noch so wenig flüchtig, dass die Verluste infolge Verdampfung während 24 Stunden 5% nicht übersteigen.

Das Bad vereinigt in sich die bestmöglichen Arbeitsbedingungen. Vergleicht man seine Eigenschaften, seinen Schmelzpunkt, seine Dichte bei 870° u. s. w. mit den entsprechenden Eigenschaften metallischen Aluminiums, so wird die Behauptung, dass sich in der Elektrometallurgie kaum ein zweiter Fall gleich günstigen Zusammentreffens vorfindet, gerechtfertigt erscheinen.

Da das Aluminium bekanntlich bei 625° schmilzt, so wird es bei der Badtemperatur von 870° schon durch die Elektrolyse flüssig ausgeschieden; da ferner seine Dichte (2,63) beträchtlich höher liegt als die des Elektrolyten (1,76), so fliesst das Metall einfach längs der Kathode ab und sammelt sich am Boden des Tiegels an, von wo es durch ein Abstichloch abgezogen werden kann.

Wie sehr sich diesbezüglich die elektrometallurgische Gewinnung des Aluminiums von der anderer Metalle unterscheidet, lehrt folgender Vergleich. Als mittlere Dichte der der Elektrolyse unterworfenen Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Lithium-, Berylliumschmelze können wir 1,75 annehmen. Da nun die Dichte des Kaliums 0,87, des Natriums 0,97, des Lithiums 0,59 beträgt, so sammeln sich die genannten Metalle, im Gegensatze zu Aluminium, nicht am Tiegelboden an, sondern steigen in die Höhe, wo sie mittels eigener Vorrichtungen vereinigt und vor Oxydation durch Luft geschützt werden müssen. Bei Magnesium und Beryllium sind Metall- und Baddichte nicht wesentlich verschieden (1,76 und 1,73 gegen 1,75), die Metalle bleiben daher in der Schmelze schweben und sammeln sich nur bei zweckentsprechender Form des Apparates.

Was die Temperatur der Schmelze anbelangt, so sind diesbezüglich bei der Mehrzahl der elektrolytischen Bäder die Verhältnisse insofern günstig, als die Temperatur im allgemeinen, ohne die Leichtbeweglichkeit des Elektrolyten zu beeinträchtigen, genügend weit unterhalb dessen Siedepunktes, aber oberhalb des Schmelzpunktes des betreffenden Metalles liegt.

Zersetzungsspannung des Elektrolyten. Bei Stromdurchgang wird zunächst das Aluminiumfluorid zersetzt, da diesem unter allen Salzen, die zugegen sind, die niedrigste Zersetzungsspannung zukommt.

Name	Äquivalent-formel	Bildungs-wärme Cal.	Zersetzungs-spannung Volt
Aluminiumfluorid	$Al^{2}/_{6}$ F	70	3,04
Natriumchlorid	Na Cl	97,3	4,23
Natriumfluorid	Na F	110,8	4,82

Die Bildungswärme von Aluminiumfluorid ist zwar nicht experimentell bestimmt, doch lässt sie sich durch folgende Überlegungen schätzungsweise angeben. Beim Vergleiche zwischen den anderen Halogensalzen des Aluminiums (Chlorid, Bromid, Jodid) mit den entsprechenden Kaliumhaloiden findet man zwischen je zwei homologen Gliedern eine gleichmässige und konstante Differenz von 51,75 Cal. Man kann daher

berechtigterweise annehmen, dass auch zwischen den Bildungswärmen von Aluminium- und Kaliumfluorid eine ähnliche Differenz besteht. Nun ist die Bildungswärme von Fluorkalium experimentell zu 118,1 Cal. bestimmt worden, und so ergiebt sich die Bildungswärme von Fluoraluminium zu $118{,}1 - 51{,}75 = 66{,}35$ Cal. Ein ganz analoger Vergleich zwischen den Aluminium- und Wasserstoffhaloiden giebt als Bildungswärme des Aluminiumfluorids 73,7 Cal. Nehmen wir aus beiden Zahlen das Mittel, so erhalten wir für die gesuchte Bildungswärme 70 Cal.

Die Zersetzungsspannung berechnet sich nach der allgemeinen Formel

$$e = 0{,}04346\ C,$$

wenn C die Äquivalent-Bildungswärme des Elektrolyten bedeutet. Für Aluminiumfluorid erhalten wir also

$$e = 0{,}04346 \times 70 = 3{,}04 \text{ Volt},$$

welcher Wert in obige Tabelle eingesetzt ist.

Elektrolyse. Der elektrische Strom bewirkt die Zerlegung des Aluminiumdoppelsalzes in Aluminium, das sich am negativen Pole ausscheidet, und in Chlor, das sich an der positiven Elektrode entwickelt, während das freigewordene Fluornatrium unverändert in der Schmelze zurückbleibt. Der Vorgang drückt sich durch folgende Gleichung aus:

$$Al_{2/6}F \cdot NaF = Al_{2/6} + F + NaF.$$

Beim Durchgange von 96435 Coulombs geht die Reaktion nach den in dieser Gleichung ausgedrückten stöchiometrischen Mengen vor sich.

Würde man nach Massgabe der Zersetzung das Bad ausschliesslich durch neue Mengen Kryolith ergänzen, so würde sich die Schmelze so sehr an Natriumfluorid anreichern, dass letzteres alsbald im Überschuss vorhanden wäre, dass man also bei der Elektrolyse nicht Aluminium, sondern Natrium erhielte, wie dies auch experimentell bestätigt werden konnte. Um dies zu vermeiden, kann man folgende zwei Wege einschlagen.

Regeneration des Bades durch Aluminiumfluorid. In das Bad wird bei fortschreitender Elektrolyse Aluminiumfluorid in dem frei gewordenen Natriumfluorid äquivalenten Mengen eingetragen, so dass der Aluminiumgehalt des Elektrolyten konstant bleibt. Das zugesetzte Aluminiumfluorid verbindet sich mit Natriumfluorid nach der Gleichung

$$Al_{2/6}F + NaF = Al_{2/6}F \cdot NaF.$$

Jedem regenerierten *g*-Molekül entspricht am negativen Pole $^2/_6$ *g*-Atome Aluminium, während am positiven Pole ein *g*-Atom Fluor entweicht.

Regeneration durch Thonerde. Die Regeneration erfolgt dadurch, dass während der Elektrolyse Thonerde in Form eines feinen Pulvers in

die Anodengegend der Schmelze geschüttet wird. Bezüglich der sich hierbei abspielenden Reaktion existieren zwei Hypothesen.

1. Die Thonerde, sei es dass sie sich mit dem frei gewordenen Natriumfluorid verbindet, oder sich einfach in der geschmolzenen Masse löst, wird gleichzeitig mit dem Aluminiumfluorid elektrolysiert, da ihre Äquivalent-Bildungswärme (65 Cal.) der des Aluminiumfluorids sehr nahe kommt. In welcher Form die Thonerde in der Schmelze enthalten ist, ist, wie gesagt, nicht erwiesen. Sie kann sich einerseits mit einem Molekül Aluminiumfluorid zu einem Oxydfluorid von der Formel $Al_{2/6}O_{1/2} \cdot Al_{2/6}F$ verbinden, wobei ein Molekül NaF frei wird, andererseits kann sie auch direkt ein Oxydfluorid von der Zusammensetzung $Al_{2/6}O_{1/2} \cdot NaF$ bilden.

Héroult und Hall, die diese Hypothese annehmen, sind der Ansicht, dass es fast ausschliesslich Thonerde ist, die durch den elektrischen Strom zersetzt wird. An der negativen Elektrode wird Aluminium frei, am positiven Pole wird Sauerstoff ausgeschieden, der die Elektrodenkohle stark angreift. Der Vorgang kleidet sich in die Gleichung

$$Al_{2/6}O_{1/2} = Al_{2/6} + O_{1/2}.$$

Thatsache ist, dass die Anode mit der Zeit stark korrodiert wird und zwar proportional der ausgeschiedenen Aluminiummenge.

2. Nach einer zweiten Hypothese wird angenommen, dass sich die Stromarbeit ausschliesslich auf das Aluminiumfluorid beschränkt. Nach dieser Auffassung wird die zu Regenerierung dienende Thonerde an der Anode durch das sich dort entwickelnde Fluor in Fluoraluminium umgesetzt, nach der Gleichung

$$Al_{2/6}O_{1/2} + F = Al_{2/6}F + O_{1/2};$$

das gebildete Fluoraluminium vereinigt sich mit dem freien Fluornatrium zum Doppelsalz:

$$Al_{2/6}F + NaF = Al_{2/6}F \cdot NaF,$$

und Sauerstoff entweicht.

Ich halte diese zweite Hypothese für die wahrscheinlichere. Zu ihren Gunsten spricht auch der Umstand, dass das Fluor, bei seinem Bestreben, sich an der Anode zu entwickeln, nicht vollständig von der zugesetzten Thonerde absorbiert wird, so dass man, soll die Zusammensetzung des Bades konstant erhalten werden, der Schmelze neben Thonerde noch wechselnde Mengen Fluoraluminium zufügen muss.

Durch successiven Zusatz einer Mischung von Kochsalz und Aluminium-Natrium-Doppelfluorid in den oben angegebenen Verhältnissen werden die durch Verdampfung entstehenden Verluste kompensiert und das Niveau des Bades auf gleicher Höhe erhalten.

Elektrolytische Konstanten. Von den drei hier in Betracht kommenden Konstanten, der gegenelektromotorischen Kraft e, dem Widerstand ρ und der Potentialdifferenz an den Elektroden E, haben wir e bereits definiert; es erübrigt daher noch die beiden anderen Grössen ρ und E näher zu betrachten.

Der Widerstand ρ variiert mit dem Gehalt des Bades an Doppelsalz und mit den Dimensionen der Elektroden.

Tabelle I.

Bad	Temperatur	Widerstand Ω	Zersetzungsspannung Volt
A	900°	0,0044	2,4
	1000°	0,0033	2,3
	1100°	0,0025	2,17
B	870°	0,024	2,50
C	870°	0,0012	2,50
D	870°	0,0071	2,50

Die vier Bäder A bis D in der vorstehenden Tabelle hatten die gleiche Zusammensetzung, 70 Teile Kochsalz und 30 Teile Doppelfluorid, bei einem unerheblichen Gehalte an Silicium und Eisen, der jedoch zu Beginn der Operation durch die Elektrolyse selbst schnell entfernt wurde; bloss die Grösse der Elektroden war bei den vier Bädern verschieden.

Die Potentialdifferenz E wurde zu drei verschiedenen Zeitpunkten bestimmt: vor, während und nach der Elektrolyse.

1. Messungen vor Beginn der Elektrolyse. Das Bad B, an welchem die Versuche angestellt wurden, war mit einer Schmelze oben genannter Zusammensetzung beschickt; der Gehalt an Silikaten und Eisensalzen betrug etwa 2% der Gesamtmasse.

In die Schmelze wurden Elektroden aus verschiedenem Material eingesenkt und deren Oberfläche gemessen; Anode und Kathode waren stets gleich gross. Nach Ablesung der Temperatur wurde das Elektrodenpotential entweder nach der Kondensatormethode ermittelt, wobei der Kondensator in ein hochempfindliches Galvanometer Lord Kelvin'scher Konstruktion entladen wurde, oder nach der Kompensationsmethode mit einem Lippmannschen Elektrometer als Nullinstrument.

Die so bestimmte elektromotorische Kraft erwies sich in der Mehrzahl der Fälle als sehr klein; sie wechselte oft im Verlaufe einer Messung das Vorzeichen; ihre maximalen positiven und negativen Werte enthält

Tabelle II. Man ersieht aus derselben, dass die Elektroden, sofern sie aus Kupfer, Platin oder frischer Kohle bestehen, nicht der Sitz einer irgend erheblichen oder konstanten elektromotorischen Kraft sind; E wechselt sogar das Vorzeichen; ihr Maximalwert in dem einen und im andern Sinne ist ungefähr der gleiche: er beträgt zwischen Kupfer—Kupfer und zwischen Kupfer—frischer Kohle etwa 0,002 Volt, bei Platin schwankt er zwischen +0,0056 und —0,0012 Volt.

Tabelle II.

Potentialdifferenz zwischen den Elektroden vor Beginn der Elektrolyse.

Elektroden		Eingesenkte Oberfläche	Temperatur	Potential-differenz E zwischen den Elektroden
Anode	Kathode	cm²	t° C.	Volt
Kupfer	Kupfer	104	824°	+0,0025 —0,0019
Kupfer	Frische Kohle	104	824°	+0,002 —0,002
Platin	Platin	8	920°	+0,0056 —0,0012
Polarisierte Kohle [1])	Frische Kohle	200	824°	0,22
do.	Eisen	200	824°	0,32
Frische Kohle	do.	200	824°	0,25
Polarisierte Kohle	Geschmolzenes Aluminium	200	824°	1,95 1,70 1,50

1) Man versteht unter polarisierter Kohle eine solche, die bereits als Anode bei normaler Elektrolyse von Aluminiumfluorid gedient hat, also mit Sauerstoff beladen ist.

Besteht die positive Elektrode aus polarisierter, die negative aus frischer Kohle, so fällt die elektromotorische Kraft, die zu Beginn der Messung bei offenem Stromkreis nicht unbedeutend ist, rapid ab, sobald man die Elektroden durch einen äusseren Widerstand verbindet, und wird schliesslich Null. Besteht dagegen die negative Elektrode aus Eisen oder geschmolzenem Aluminium, die positive aus frischer oder polarisierter Kohle, so bildet das System geradezu ein galvanisches Element, das noch einige Zeit nach Schliessung des Stromkeises elektromotorisch wirksam bleibt.

2. Messungen während der Elektrolyse. Dieselben wurden während vier getrennter Perioden (a, b, c, d), die durch verschiedene

Stromdichten (Stromstärke pro dm²) wohl charakterisiert waren, ausgeführt und sollen im folgenden beschrieben werden. Beide Elektroden bestanden bei diesen Versuchen aus gepresster Kohle.

Periode a. Als Elektrolyt diente die Schmelze B, deren Widerstand ρ bei 870° 0,024 Ω betrug. Die Gesamtoberfläche jeder Elektrode war 4,25 dm². Selbst bei sehr schwachen elektromotorischen Kräften, die von einer äusseren Stromquelle geliefert wurden, war der Strom, der den Elektrolyten passierte, ganz wohl messbar; nach Stromunterbrechung zeigten die beiden Elektroden nur geringe Polarisation, die sich von jener, die vor Durchgang des Stromes gemessen wurde, nur wenig unterschied.

Von der Stromdichte 0 bis 0,01 Amp. pro dm² ist die Potentialdifferenz E zwischen den Elektroden sichtlich proportional der Stromintensität. Tabelle III giebt die gefundenen Werte im Vergleich zu den berechneten. In unserm Beispiele berechnet sich E für die angegebenen Stromdichten nach der Gleichung

$$E = kI = 3{,}1\, I.$$

Tabelle III.

Potentialdifferenz E während der Periode a.

Stromstärke I	Stromdichte $d = \frac{I}{4{,}25}$	Potentialdifferenz zwischen den Elektroden Volt	
		gefunden	berechnet
0,0021	0,0005	0,0067	0,00651
0,0055	0,0013	0,017	0,0171
0,0189	0,0042	0,055	0,0558
0,0260	0,0060	0,077	0,0804
0,0425	0,0160	0,128	0,133

Zur Erklärung obiger Formel mit ihrem im Vergleich zum Widerstand auffallend grossen Koeffizienten k sei bemerkt, dass letzterer sich aus zwei Gliedern zusammensetzt: aus ρ, dem Widerstande des Elektrolyten, und aus dem Gliede k', das sich auf die elektromotorische Kraft der Polarisation bezieht. Wir haben

$$k = \rho + k',$$

und daher

$$E = \rho I + k' I.$$

Periode b. Für Stromdichten von 0,02 bis 2 Amp. ist die Potentialdifferenz E nicht mehr der Stromstärke proportional, sondern sie wächst

langsamer als die Stromdichte. Eine allgemeine Gleichung zwischen E und I konnte ich für diese Periode nicht ermitteln.

Periode c. Von einer Stromdichte von 2 Amp. pro dm^2 bis 100 Amp. stehen die Grössen E und I in der nach der Hauptformel gegebenen Beziehung:

$$E = e + \rho I.$$

Diese Gleichung liess sich durch Experimente vollkommen bestätigen; ich habe sie bei einer grossen Anzahl von Bädern verifiziert gefunden, bei denen ich während konstant gehaltener Badzusammensetzung die Dimensionen der Elektroden und die Temperatur variierte.

Ich teile im folgenden zwei Beispiele mit. Das erste bezieht sich auf das Bad B, das einen geringen Gehalt an Silikaten aufwies. Die Temperatur wurde während des Versuches konstant auf 870^0 gehalten. Das zweite Beispiel bezieht sich auf das Bad A, das weder Verunreinigungen noch Silikate enthielt; die Temperatur wurde hier zwischen 900^0 und 1100^0. variiert.

Im ersten Falle nahm der Anfangsgehalt an Silikaten infolge der Elektrolyse allmählich ab und sank bald auf Null. Ich konnte deutlich fünf verschiedene Phasen unterscheiden; der Widerstand blieb während derselben konstant und zwar gleich 0,024 Ω, ein Beweis, dass der Silikatgehalt auf diese Grösse ohne Einfluss ist. Die Stromstärke wurde bei dem betreffenden Versuche zwischen 10 und 400 Amp. gehalten, entsprechend einer Stromdichte von 2,36 und 94 Amp. pro dm^2.

Aus der folgenden Tabelle ist — für 870^0 — das Anwachsen der Zersetzungsspannung mit fortschreitender Elektrolyse ersichtlich.

Tabelle IV.

Phase	$E = e + \rho I$
1	$1,33 + 0,024\ I$
2	$1,50 + 0,024\ I$
3	$1,75 + 0,024\ I$
4	$1,95 + 0,024\ I$
5	$2,50 + 0,024\ I$

Während der ersten Periode war $e = 1,33$ Volt. So lange die Schmelze noch erhebliche Mengen von Silikaten enthielt, blieb dieser Wert von e konstant, ein Zeichen, dass sich während dieser Zeit die Stromarbeit auf die Zerlegung der Silikate beschränkt. In dem Masse, als der Silikatgehalt abnahm, stieg e und erreichte schliesslich 2,50 Volt; in diesem Stadium fanden sich im Elektrolyten kaum noch Spuren von

Verunreinigungen, so dass 2,50 Volt als Zersetzungsspannung des Aluminiumfluorids gelten kann.

In der Praxis geht man mit der Anodenstromdichte nur bis 50 Amp. pro dm^2 und dimensioniert die Elektroden derart, dass sich der Widerstand des Bades in dem Verhältnisse verringert, als die anzuwendende Stromstärke ansteigt, so dass die Stromdichte ihren Wert ein für allemal beibehält. So betrug der Widerstand des Bades C, das für einen Strom von 4000 Amp. bestimmt war, um eine Stromdichte von 50 Amp. zu erhalten, bloss 0,0012 Ohm. Da sich die gegenelektromotorische Kraft auf etwa 2,5 Volt belief, so ergab sich E nach der Gleichung:

$$E = e + \rho I = 2{,}5 + 0{,}0012 \cdot 4000 = 7{,}3 \text{ Volt.}$$

Desgleichen fand ich im Bade B bei derselben Stromdichte und der hierdurch bedingten Stromstärke von 200 Amp. für die Potentialdifferenz E den Wert:

$$E = e + \rho I = 2{,}5 + 0{,}024 \cdot 200 = 7{,}3 \text{ Volt.}$$

War in den bisherigen Versuchen die Temperatur konstant gehalten worden, so galten spezielle Messungen am Bade A gerade dem Einflusse der Temperatur auf die Spannung der Zelle. Die Schmelze A wurde bei drei verschiedenen Temperaturpunkten der Elektrolyse unterworfen und jedesmal ρ und e bestimmt. Dass die aus diesen Grössen nach unserer Hauptformel berechneten Werte mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen, zeigt folgende Tabelle.

Tabelle V.

900° $E = 2{,}4 + 0{,}0044\,J$			1000° $E = 2{,}34 + 0{,}0033\,J$			1100° $E = 2{,}17 + 0{,}0025\,J$		
Stromstärke J	Potentialdifferenz E		Stromstärke J	Potentialdifferenz E		Stromstärke J	Potentialdifferenz E	
Amp.	gefunden Volt	berechnet Volt	Amp.	gefunden Volt	berechnet Volt	Amp.	gefunden Volt	berechnet Volt
196	3,26	3,26	572	4,23	4,23	152	2,48	2,55
403	4,12	4,17	650	4,48	4,48	598	3,65	3,67
485	5,05	4,97	910	5,30	5,54	1010	4,90	4,84
885	6,18	6,25	1013	5,78	5,74	1430	5,74	5,74

Die Gesamtoberfläche jeder Elektrodengruppe, die in das Bad A gesenkt wurde, blieb während der drei Versuche konstant und war gleich 50 dm^2. Die Stromdichte wurde zwischen den Grenzen $d = \frac{152}{50} = 3{,}04$

und $d = \frac{1430}{50} = 28{,}6$ variiert. Auch für eine Elektrodenoberfläche von 100 dm² und eine Stromdichte bis zu 40 Amp. fand ich in Bestätigung unserer Grundformel eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten, und zwar auch noch bei einer Stromstärke von 4000 Amp.

Periode d. Überschreitet die Stromdichte 100 Amp. pro dm², so lässt sich die Potentialdifferenz an den Elektroden nicht mehr als einfache Funktion der Werte e und J darstellen. Sie erreicht dann schnell die elektromotorische Kraft des Lichtbogens, etwa 30 Volt; gleichzeitig verbreitet sich um die Anode ein glänzender Lichtschein, und diese Wärmewirkung des Stromes verschwindet erst mit Abnahme der Stromdichte.

3. Messungen nach Stromunterbrechung. Verbindet man nach Stromunterbrechung die Elektroden durch einen metallischen Widerstand, so fliesst in dem äusseren Schliessungskreise ein Polarisationsstrom, der etwa nach Verlauf einer Stunde einen konstanten Wert annimmt und so lange währt, bis die Schmelze abgekühlt, d. h. erstarrt ist.

Tabelle VI bezieht sich auf das Bad D, dessen Widerstand ungefähr 0,0075 Ohm betrug. Nachdem dasselbe eine Zeit lang von einem Strome von 800 Amp. durchflossen war, wurde letzterer plötzlich unterbrochen und gleichzeitig die Zelle durch einen metallischen Leiter geschlossen, dessen Widerstand R etwa zehnmal so gross gewählt war als der des Bades, so dass

$$R = 10\rho = 0{,}075 \text{ Ohm.}$$

Potentialabfall E und Stromstärke I im äusseren Stromkreise sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle VI.

Entladung des Bades D nach Stromunterbrechung.
Äusserer Widerstand $R = 0{,}075$ Ohm.

Nach Minuten	Potentialdifferenz E_1	Stromstärke $I = \frac{E_1}{0{,}075}$
0	1,95	25,3
5	1,88	25
15	1,58	21
30	1,38	18,4
45	1,29	17,2
60	1,20	16
75	1,20	16

Unterbricht man den Polarisationsstrom für einen Augenblick, um ihn gleich wieder zu schliessen, und misst man bei jeder Unterbrechung

die elektromotorische Kraft e_1 zwischen den Elektroden bei offenem Stromkreise, so findet man eine deutliche Abnahme von e_1 mit der Zeit. Der Widerstand ρ des Elektrolyten kann nach der Formel

$$e_1 = E_1 + \rho I, \quad \text{oder} \quad \rho = \frac{e_1 - E_1}{I}$$

bestimmt werden und muss mit jenem identisch sein, der sich nach der Hauptformel $E = e + \rho I$ oder $\rho = \frac{E - e}{I}$ berechnet.

Tabelle VII bezieht sich auf die Schmelze D, deren Widerstand während der Elektrolyse zu 0,0075 Ohm gefunden wurde. Nach Unterbrechung des Hauptstromkreises wurden die Elektroden der Reihe nach durch Widerstände von 0,075, 0,0125, 0,0083 und 0,0050 Ohm kurz geschlossen und die Stromstärke in jedem dieser Widerstände zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen; ferner wurde das Potentialgefälle an den Elektroden sowohl bei offenem (e_1), als bei geschlossenem (E_1) Stromkreise bestimmt.

Tabelle VII.

Widerstand ρ während der Entladung.

Versuchs-Periode	Äusserer Widerstand	Potentialdifferenz E_1 und e_1	Stromstärke I	Badwiderstand, gerechnet nach der Formel $\rho = \frac{e_1 - E_1}{I}$	ρ im Mittel	ρ im Gesamtdurchschnitt
1	Offener Stromkreis	1,72	0			0,0071
	0,075	1,58	21	0,0081	0,0076	
	0,0125	1,10	88	0,00705		
	Offener Stromkreis	1,72	0			
2	Offener Stromkreis	1,26	0			
	0,0125	0,795	64	0,0072		
	0,0083	0,715	86	0,0063	0,0067	
	0,0050	0,550	110	0,0065		
	Offener Stromkreis	1,26	0			
3	Offener Stromkreis	1,17	0			
	0,0125	0,755	60,4	0,0068	0,0070	
	0,0050	0,480	96	0,0072		
	Offener Stromkreis	1,17	0			
4	Offener Stromkreis	0,825	0			
	0,0125	0,510	40,8	0,0070	0,00735	
	0,0050	0,343	68,6	0,0077		
	Offener Stromkreis	0,825	0			

Tabelle VII lehrt, dass der Widerstand der Schmelze in den Perioden der Entladung und Ladung merklich gleich ist (0,0071 gegen 0,0075 Ohm).

Prüfung des Faraday-Becquerel'schen Gesetzes. Die Menge Aluminium, die theoretisch durch ein Coulomb ausgeschieden wird, beträgt 0,0936 mg; die Ampèrestunde (3600 Coulombs) liefert daher 0,337 g Aluminium. In der Praxis erhält man jedoch, sofern die negative Elektrode aus Kohle besteht, kaum mehr als 80% des theoretischen Wertes. Dies kommt daher, dass sich das Aluminium nach Massgabe seiner Entstehung zum Teil wieder mit den an der positiven Elektrode abgeschiedenen Halogenen (Chlor, Fluor) rückverbindet und so im Elektrolyten zurückbehalten wird.

Benützt man jedoch an Stelle von Kohlen Eisenkathoden, so erreicht man mit Leichtigkeit die theoretische Ausbeute; ich erhielt z. B. bei einem Strome von 4000 Amp. während 22 Stunden, d. i. also durch 88000 Ampèrestunden 30 kg Aluminium, während der theoretische Wert

$$P = 88000 \times 0{,}337 = 29{,}656 \text{ kg}$$

beträgt. Das Aluminium verbindet sich in diesem Falle mit dem Kathodenmetalle zu Ferroaluminium, eine Legierung, die — bei einem Gehalt von 7% Eisen — weit weniger als reines Aluminium durch das Bad angegriffen wird.

Die Potentialdifferenz beträgt bei Kohlenkathoden 7,5, bei Eisenkathoden 7 Volt.

Im folgenden soll für beide Fälle die elektrische Energie berechnet werden, die von einem Strome von 4000 Amp. während 22 Stunden verbraucht wird, um hieraus und aus der während dieser Zeit abgeschiedenen Metallmenge den Kraftverbrauch pro kg Aluminium zu bestimmen.

Reines Aluminium.

Produktion P während 22 Stunden: 23,75 kg.

Elektrische Energie in Pferdekraftstunden:

$$\frac{7{,}5 \cdot 4000 \cdot 22}{9{,}81 \cdot 75} = 900 \text{ HP}^h.$$

Elektrischer Kraftverbrauch T pro kg Aluminium:

$$T = \frac{900}{23{,}75} = 38 \text{ HP}^h.$$

Ferroaluminium.

Produktion P in 22 Stunden: 29,656 kg.

Elektrische Energie in Pferdekraftstunden:

$$\frac{7 \cdot 4000 \cdot 22}{9{,}81 \cdot 75} = 840 \text{ HP}^h.$$

Elektrischer Kraftverbrauch T pro kg Aluminium:

$$T = \frac{840}{29,656} = 28 \text{ HP}^h.$$

Erforderliche Beschaffenheit des Apparates. Der Tiegel, der die Elektrolyten enthält, muss so beschaffen sein, dass er durch die Schmelze nicht angegriffen wird, da ja hierdurch einerseits die Reinheit des Aluminiums leiden, andererseits der Tiegel sehr bald gebrauchsunfähig werden würde. Auch vom ökonomischen Standpunkte ist es, will man reines Aluminium erzeugen, unbedingt nötig, den doppelten Angriff, den der Tiegel durch Hitze und von Seite der geschmolzenen Salze erfährt, auf ein Minimum einzuschränken oder, wenn möglich, ihn ganz und gar zu beheben.

Es ist bekannt, dass unreines Aluminium durch chemische Reagentien weit leichter korrodiert wird als reines Metall; dazu kommt noch der ungünstige Umstand, dass, während reines Aluminium bei Einwirkung von Reagentien normale Abnützung zeigt, welche die Dauerhaftigkeit der aus dem Metall erzeugten Gegenstände von vornherein annähernd bestimmen lässt, unreines Aluminium so unregelmässig angegriffen wird, dass ihm eine nur sehr beschränkte Brauchbarkeit zukommt. Die Verunreinigungen elektrolytisch dargestellten Aluminiums bestehen hauptsächlich aus Silicium, Eisen und Spuren von Kohlenstoff; während ihr Gehalt ursprünglich 1 % betrug, übersteigt derselbe heutzutage kaum 0,15 %. Ich lasse hier diesbezüglich einige recht instruktive Analysen folgen:

	1890	1893	1898
Silicium	0,90 %	0,25 %	0,02 %
Eisen	0,40 %	0,40 %	0,12 %
Aluminium	98,70 %	99,35 %	99,86 %
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Man erkennt, dass der Siliciumgehalt mit fortschreitender Vervollkommnung der Apparate stark sinkt, um schliesslich ganz vernachlässigt werden zu können, während der Eisengehalt wohl auch geringer geworden, aber immerhin noch recht erheblich bleibt. Diese eigentümliche Erscheinung hängt mit dem Ursprung genannter Beimengungen zusammen; denn während das Silicium hauptsächlich aus der Schmelze, den verschiedenen Zusätzen und den Elektrodenkohlen stammt, also aus Materialien, die in beliebiger Reinheit zu beschaffen sind, rührt der Eisengehalt vom Tiegel und seiner Armatur her und kann nur durch gewisse Vorrichtungen, die gleich näher beschrieben werden sollen, vermieden werden.

Technische Öfen. Von den drei Öfen Minetscher Konstruktion sei zunächst die

Erste Type beschrieben. Der Apparat (Fig. 42) besteht aus einem gusseisernen Schmelzgefäss *VV* von parallelipipedischer Form, das aussen durch Mauerwerk vor dem Angriff der überhitzten Gase geschützt ist; denn das Bad wird in diesem Falle nicht nur durch die Stromwärme, sondern auch durch künstliche Erhitzung seitens einer äusseren Wärmequelle im Schmelzflusse erhalten. Entfällt die Wärmezuführung von aussen, und sollen die zur Schmelzung nötigen Kalorien vom Strome allein geliefert werden, so dient die Mauerwerkauskleidung hauptsächlich dazu, den Ofen möglichst vor Abkühlung durch Strahlung zu bewahren.

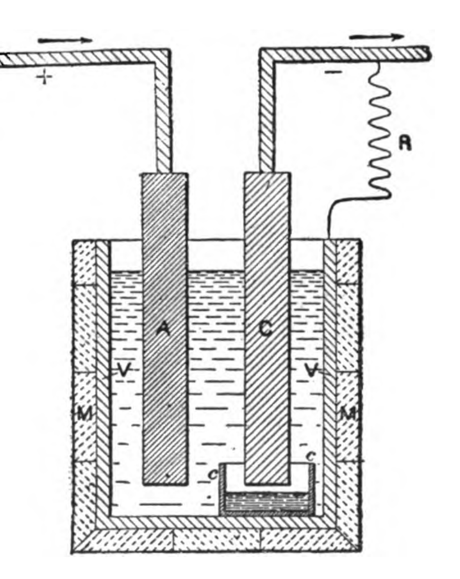


Fig. 42.

Als Elektroden kommen Kohlenstäbe zur Anwendung; die Kathode *C* ist unmittelbar über einem Tiegel *cc* angebracht, der aus demselben Kohlenmaterial besteht wie diese und den Zweck hat, das langsam an der Kathode herabfliessende Aluminium aufzunehmen. Um eine Einwirkung des Bades auf das Schmelzgefäss zu verhüten und so zu vermeiden, dass die Schmelze Eisensalze aufnehme, die alle durch den Strom leichter zersetzt würden als Aluminiumfluorid, werden die Tiegelwandungen mit Hilfe eines Widerstandes *R*, der so dimensioniert ist, dass durch ihn nur 5 % des Gesamtstromes fliessen, als Nebenschluss zur Kathode geschaltet. Durch diesen Kunstgriff sind die Innenwände des Schmelzgefässes vor jedem Angriffe geschützt, da sich längs derselben eine ungemein dünne Aluminiumschicht niederschlägt, die sich unaufhörlich erneuert. Mit diesem Ofen, der aus dem Jahre 1887 stammt, habe ich ein Aluminium gewonnen, das nur 0,51 % Verunreinigungen, und zwar 0,33 % Silicium und 0,18 % Eisen, enthielt.

Nichtsdestoweniger kann dieser Apparat keinen Anspruch auf technische Verwertbarkeit erheben, da das Metallgefäss *V* einer sehr schnellen Abnützung ausgesetzt ist, einerseits durch das Aluminium, das sich an dessen Innenseite niederschlägt und in die Wandungen eindringt, indem es eine im Vergleich zum Gusseisen leicht schmelzbare Legierung, Ferroaluminium, bildet, andererseits durch die Heizgase, die den Tiegel um-

spülen. Die Abnützung ist derart, dass bereits nach acht- bis zehntägigem Gange die Schmelze durchsickert und das Gefäss vollständig ausser Betrieb gesetzt werden muss.

Zweite Type. Bei diesem Ofen wird der Schmelzprozess nur durch die Stromwärme bewirkt. Der Tiegel besteht aus Metall und ist gleichfalls von parallelipipedischer Form. Er ist im Innern von einer Kohlenlage ausgekleidet, die als negative Elektrode dient (Fig. 43). Die Anode besteht aus einem oder mehreren gepressten Kohlenblöcken, die in der Mitte des Tiegels angeordnet sind.

Zu Beginn der Operation ist der Eisengehalt des ausgeschiedenen Aluminiums sehr gering; er kann bis 0,1—0,2% sinken, da das Tiegelmaterial (gewöhnlich Gusseisen) infolge der erwähnten Ausfütterung mit der Schmelze anfangs nicht in Berührung kommt. Bei der hohen Temperatur jedoch, auf welche der Kohlenmantel gebracht wird (750—850°), bekommt dieser bald Poren, lässt die Schmelze durchsickern und vermittelt so schnell einen Kontakt zwischen dem Bade und dem metallenen Tiegel. Von diesem Moment an steht letzterer in elektrolytischer Verbindung mit der Anode *A* und es scheidet sich infolgedessen an ihm Aluminium ab und daneben auch Natrium, das ja bei dem bedeutenden Gehalt des Bades an Natriumchlorid gleichzeitig mit Aluminium ausfällt, sofern die elektromotorische Kraft an den Elektroden die Zersetzungsspannung des Kochsalzes, 4,35 Volt, überschreitet.

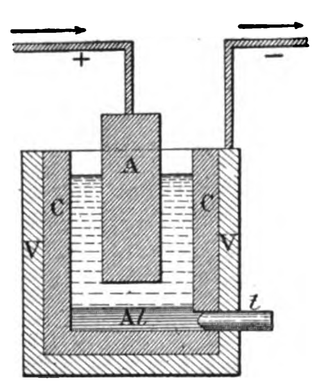


Fig. 43.

Wird das Natrium ausschliesslich an der Oberfläche der Kohlenauskleidung *CC* abgeschieden, so bringt dies weiter keinen Nachteil mit sich. Das Natriummetall reduziert das mit ihm in Berührung kommende Fluoraluminium und setzt so eine äquivalente Menge Aluminium in Freiheit. Entsteht jedoch das Natrium in den Poren zwischen Tiegelwandung und Kohlenmantel, so findet es in seiner unmittelbaren Nachbarschaft nicht genügende Menge Fluoraluminium vor, um sich mit demselben zu Fluornatrium und Aluminium umzusetzen, dringt daher in die mit Fluoraluminium durchtränkte Kohlenmasse ein, korrodiert sie und verwandelt sie schliesslich in Staub.

Das ausgeschiedene Aluminium sammelt sich am Boden des Tiegels an und wird durch das Abstichloch *t* abgezogen. Zu Anfang fast frei von allen Verunreinigungen, wird es bei fortschreitendem Betrieb eisen-

hältig. Manche Apparate dieser Type halten 30—40 Tage stand; andere werden fast sogleich unbrauchbar.

Ist das Aluminium zu Legierungen bestimmt, so kann dieser Ofen wenigstens in dieser Weise sehr vorteilhafte industrielle Verwertung finden, dass man den Tiegel aus jenem Metall oder aus einem jener Metalle anfertigt, die in die Legierung eintreten sollen. Der Übergang des Tiegelmaterials in die Schmelze während der Elektrolyse bringt natürlich in diesem Falle keine Unzukömmlichkeiten mit sich.

Dritte Type. Diese steht in der Mitte zwischen der ersten und zweiten Type. Die Wärmezufuhr wird ausschliesslich durch den Strom besorgt. Der metallene Tiegel (Fig. 44) ist auch hier mit einem Kohlenbelag ausgekleidet, dessen Stärke jedoch weit bedeutender ist als bei dem vorhergehenden Ofen, und der von den Elektroden vollkommen unabhängig ist. Das Aluminium fliesst längs der Kathode *C* ab und sammelt sich in einem Becken, das in der Mitte des Tiegelbodens ausgespart ist. Von da aus kann das Metall durch die Rinne *t* abgezogen werden.

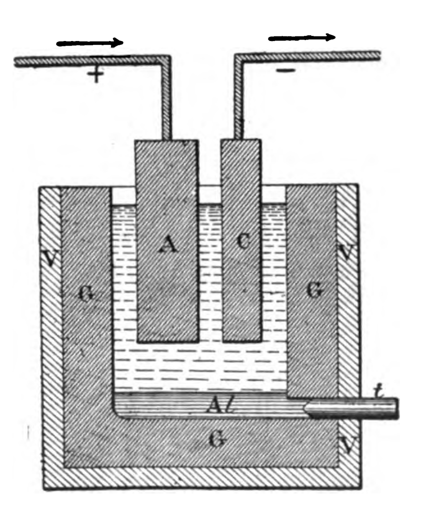


Fig. 44.

Da bei diesem Apparat die Auskleidung nicht der Sitz irgend eines elektrolytischen Vorganges ist, so gewinnt sie ungemein an Dauerhaftigkeit und Haltbarkeit. Dasselbe gilt auch für die metallene Tiegelwandung, die derart gekühlt werden kann, dass die Temperatur an ihrer Innenseite niedriger bleibt als die der Schmelze, so dass letztere nicht bis an die Tiegelwände vordringen kann. Da ferner zwischen Tiegel und Anode elektrolytisch keinerlei Verbindung herrscht, so bleibt die Schmelze frei von Eisengehalt, und ist die Bedingung für die Produktion sehr reinen Aluminiums von vornherein gegeben.

Soll das Aluminium zu Legierungen Verwendung finden, so kann, wie bei der zweiten Ofentype, der Tiegel passend aus einem der Metalle hergestellt werden, mit denen das Aluminium legiert werden soll.

Man kann ferner bei sehr starker Ausfütterung und bei guter Kühlung von aussen die Temperatur der Tiegelwände bis unter 500° erniedrigen, während die der Schmelze etwa 750° beträgt; unter diesen Bedingungen ist es sehr wohl möglich, den Tiegel aus Aluminium her-

zustellen, so dass man dann ein Metall erhalten kann, das als einzige Verunreinigung höchstens Spuren von Silicium aufweist.

Die räumliche Ausdehnung des Ofens ist bei der dritten Type nicht viel grösser als bei der zweiten. Will man, um gewisse Erhitzungserscheinungen zu vermeiden, die Anode so dimensionieren, dass nur ein Strom von 50 Amp. pro dm^2 Oberfläche hindurchgeht, so hat man wenigstens bezüglich der Kathode freies Spiel, nur darf hier die Stromdichte nicht so gross werden, dass eine übermässige Erhitzung der Kathode eintritt; die Stromdichte kann an der negativen Elektrode etwa zehnmal grösser sein als an der positiven, also etwa 500 Amp. pro dm^2 betragen. Man erkennt, dass die Anbringung der Kathode keine erhebliche Volumvergrösserung der dritten Type im Vergleich zur zweiten bedingt.

Erwähnenswert ist ferner, dass die Kathode sehr lange gebrauchsfähig bleibt; ich habe wiederholt Kathoden erst nach achttägigem Betrieb auswechseln brauchen. Die Anoden dagegen müssen gewöhnlich zweimal täglich erneuert werden; doch ist dies bei der dritten Ofentype ebensowohl der Fall wie bei der zweiten, so dass die letztbeschriebene Konstruktion alle Anforderungen eines industriellen Apparates in sich vereint.

Technische Daten. Benützt man eine äussere Wärmequelle, um das Bad im geschmolzenen Zustande zu erhalten — dies ist nur bei der ersten und zweiten Type der Fall — so beträgt die Potentialdifferenz an den Elektroden 5—6 Volt; arbeitet man ohne Wärmezufuhr von aussen, so schwankt die elektromotorische Kraft zwischen 7 und 8 Volt.

Tabelle VIII giebt die elektrolytischen Daten innerhalb weiter Stromvariationen.

Bei allen diesen Versuchen wurde die Potentialdifferenz an den Elektroden durch entsprechende Veränderungen der Ofen- und Elektrodendimensionen annähernd konstant gehalten. Bei einem Stromintervalle von 89—1500 Amp. schwankte bei der ersten Ofentype — während gleichzeitiger teilweiser Benützung einer äusseren Wärmequelle — die elektromotorische Kraft zwischen 4,55 und 6,35 Volt, der Nutzeffekt φ zwischen 52 und 75%, sofern Kohlenkathoden, und zwischen 51 und 82%, sofern Eisenelektroden zur Anwendung kamen. Bei der zweiten Type betrug die elektromotorische Kraft während eines Stromintervalles von 3000—4000 Amp. und bei Vermeidung jeder äusseren Anheizung 8,55 Volt bei Kohlenkathoden und 7,75 Volt bei Eisenkathoden — also bei nicht ausgefüttertem Ofenraum —, während der Nutzeffekt im ersten Falle 70%, im zweiten 90% des theoretischen Wertes erreichte.

Tabelle VIII.

Zeitpunkt des Versuches	Beschaffenheit der Kathode	Dauer des Versuches in Stunden	Stromstärke in Ampère	Potentialdifferenz an den Elektroden in Volt	Gewicht des abgeschiedenen Metalls in Gramm		Nutzeffekt $\varphi = \frac{p}{P}$
					gefunden p	theoretisch P	
Die Wärmezufuhr erfolgt teilweise durch Heizung von aussen. Erste Ofentype.							
1887							
7. Mai	Kohle	15	89	5,5	250	455	55 %
13. Juli	„	14	90	4	260	428	60 %
27. Sept.	Eisen	23	100	5,5	400	782	51 %
26. Nov.	Kohle	12	142	5,75	380	579	75 %
1888							
4. Februar	Kohle	13	180	6	500	796	62 %
4. August	„	12	360	6	1 000	1 460	68 %
1889							
30. Sept.	Kohle	20	700	5,6	2 600	4 760	54 %
20. Nov.	„	20	800	5,6	2 800	5 440	52 %
5. Dez.	Eisen	20	800	5,5	3 600	5 440	66 %
1890							
20. Januar	Eisen	7	975	6,1	1 900	2 320	82 %
10. Dez.	Kohle	22	1500	5,55	6 500	11 220	58 %
Die Wärmezufuhr erfolgt ausschliesslich durch Stromarbeit. Zweite Ofentype.							
1892	Kohle	24	3000	8,25	16 157	24 480	66 %
	Eisen	24	3000	7,75	20 074	24 480	82 %
1893	Kohle	24	3500	8,25	19 421	28 560	68 %
	Eisen	24	3500	7,75	24 276	28 560	85 %
1894	Kohle	24	4000	8,25	22 848	32 640	70 %
	Eisen	24	4000	7,75	29 376	32 640	90 %

Kraftverbrauch pro kg Aluminium.

Erste Ofentype; ein Teil der nötigen Wärme wird einer äusseren Wärmequelle entnommen.

Kohlenkathoden.

26. November 1887 . . . . 35 Pferdekräfte
10. Dezember 1890 . . . . 40 „

Eisenkathoden.

5. Dezember 1889 . . . . 33 Pferdekräfte
20. Januar 1890 . . . . 30 „

Zweite Ofentype; Erhitzung erfolgt ausschliesslich durch den Strom.

1894.

Kohlenkathode . . . . 42,5 Pferdekräfte
Eisenkathode . . . . 30,5 „

Fassen wir das Gesagte zusammen, so sehen wir, dass die Ausbeute bei beiden Öfen ungefähr die gleiche ist; doch steigt sie langsam mit steigender Stromstärke.

Verfahren von Héroult.

Die verschiedenen Ofenkonstruktionen dieses Forschers haben wir schon oben (siehe Seite 17) beschrieben. Was den Elektrolyten anbelangt, so verwendet Héroult eine Schmelze von Aluminium-Natrium-Doppelfluorid (Kryolith) ohne irgend einen Zusatz eines Salzes der Alkalien oder alkalischen Erden. Das durch die Elektrolyse zerlegte Aluminiumsalz wird durch wasserfreie Thonerde ersetzt, die der Schmelze, gemengt mit einigen Teilen Kryolith, während des Betriebes zugeführt wird.

Auf dem metallurgischen Kongresse, der im Jahre 1900 während der Weltausstellung in Paris tagte, hat Héroult in einer Debatte, welche die Aluminiumdarstellung zum Gegenstande hatte, das Wort ergriffen, um nach einigen Betrachtungen historischen Inhaltes über seine ersten Arbeiten zu berichten. Ich lasse diesen Teil seiner Ausführungen hier wörtlich folgen:

„Man kann sagen, dass der erste Gedanke eines technisch brauchbaren Verfahrens zur elektrometallurgischen Darstellung von Aluminium aus dem Jahre 1886 stammt. Bunsens und Devilles geglückte Versuche der elektrolytischen Zerlegung von Aluminiumchlorid hatten grosses und nachhaltiges Aufsehen hervorgerufen, auch lagen bereits zu jener Zeit dank der Arbeiten von Favre und Silbermann und der Berthelotschen Untersuchungen recht zuverlässige thermochemische Daten vor; und so bedurfte es — wir stehen ja bereits in der Zeit nach der Erfindung der Dynamomaschine — nur eines Schrittes, um dahin zu gelangen, wo wir heute stehen, waren doch auch die Ausgangsmaterialien für die Aluminiumfabrikation, Thonerde und Kryolith, bereits allgemein bekannt.

Durch diese Erwägungen geleitet, kam ich zur Überzeugung, dass die elektrolytische Darstellung von Aluminium nur eine Frage der Zeit sei. Ich versuchte es zunächst mit wässrigen Lösungen; doch da diese Experimente alle fehlschlugen, ging ich alsbald zur Elektrolyse geschmolzener Halogensalze über.

Wir dürfen nicht vergessen, dass damals die elektrische Industrie eben erst in Entwicklung begriffen war. Sich Kohlen zu verschaffen, deren Stärke mehr als 50 mm betrug, war damals noch nicht

möglich. Die wenigen Tiegel, die in Laboratorien und Fabriken zur Verfügung standen, waren durch Aushöhlung rotierender Retortenkohle erzeugt.

Nach zahlreichen Misserfolgen machte ich einmal die Beobachtung, dass bei einem Versuche, geschmolzenen Kryolith zu elektrolysieren, die Eisenkathode Risse bekam und den Inhalt des Tiegels durchfliessen liess. Die Temperatur, bei welcher ich damals arbeitete, und der Strom, den ich einigen Bunsenelementen entnahm, konnten mir nicht erklären, wie Eisen unter diesen Verhältnissen schmelzen konnte. Eine genaue Untersuchung der Kathodenreste führte mich zur Vermutung, dass sich eine Legierung gebildet haben mochte, und als ich einige Tage hierauf durch Zusatz von Aluminium-Natrium-Doppelchlorid die Temperatur des Elektrolyten zu erniedrigen suchte, konnte ich zu meiner Überraschung konstatieren, dass die Kohlenanode deutliche Spuren eines Angriffes zeigte. Ich schloss hieraus, dass hier ein Oxyd im Spiele sei, dessen Reduktion auf Kosten der Anode stattgefunden haben musste. Ich prüfte diese Vermutung und fand in der That, dass das Aluminium-Natrium-Doppelchlorid beträchtliche Mengen Thonerde enthielt, die von der durch Feuchtigkeit bewirkten Zersetzung des Chlorids herrührten. Nun war der Weg gegeben, um zu einem technisch verwertbaren Aluminiumverfahren zu gelangen. Immerhin war die Sache schwieriger, als man denken sollte, doch will ich über die nicht gerade abwechslungsreichen Details der weiteren Versuche hinweggehen.

Meine praktischen Kenntnisse aus Chemie waren damals die eines dreiundzwanzigjährigen Studenten; Spezialkenntnisse besass ich so gut wie gar keine. Unter diesen Bedingungen ist es wohl selbstverständlich, dass ich, nachdem ich mein erstes Patent genommen, Rat und Unterstützung seitens jener Männer suchte, die damals als Autoritäten in dem betreffenden Gebiete galten. Pechiney (Salindre), an den ich zunächst herantrat, erklärte mir: das Aluminium sei ein Metall von beschränkter Verwendbarkeit, höchstens könne es zu Operngläsern benützt werden, und ob ich nun das Kilogramm zu 10 oder 100 Francs verkaufen würde, ich würde nicht ein Kilogramm mehr absetzen können. Anders stünde die Sache mit Aluminiumbronze, von der beträchtliche Mengen in den Handel kommen wenn ich es billig erzeugen könnte, so würde ich ohne Zweifel auf meine Rechnung kommen.

Ich hatte schon diesbezüglich einige erfolgreiche Versuche unternommen, und so liess ich denn vorerst die Darstellung reinen Aluminiums bei Seite und wendete mich einer Reihe neuer Arbeiten zu, die im Jahre 1887 zu einem Zusatzpatente meiner ursprünglichen Patentschrift führten.

In diesem Zusatzpatente wurde ein System von elektrischen Öfen und ein Verfahren beschrieben, welches eine kontinuierliche Darstellung von Legierungen des Aluminiums und überhaupt aller schwer schmelz- und reduzierbaren Metalle ermöglicht.

Obwohl meiner Erfindung die elektrischen Öfen von Siemens und Cowles zeitlich vorausgingen, so hatte doch auch mein Ofen besondere Eigentümlichkeiten, wie die Abstichöffnung u. s. w., die in alle elektrometallurgische Betriebe übergingen. Ich erinnere nur daran, dass beispielsweise sämtliche Carbidfabriken Kohlentiegel mit beweglicher Elektrode und Abstichloch eingeführt haben.

Als meine Arbeiten an diesem Punkte angelangt waren, ging ich nach der Schweiz, wo ich mich ein Jahr lang fast ausschliesslich mit Aluminiumbronze beschäftigte. Doch erkannte ich bald, dass der Schwerpunkt der Frage nicht hierin, sondern in der Darstellung reinen Aluminiums liege, und so nahm ich denn in Gemeinschaft mit Dr. Kiliani das Verfahren von 1886 wieder auf.

Ich möchte mir hier erlauben, zu der so viel bestrittenen Frage nach der Theorie der Reaktion Stellung zu nehmen. Mehrere Forscher behaupten, dass die Elektrolyse nicht in der Zersetzung der Thonerde bestehe, im Widerspruch zu meinem Patente, in welchem ich ausdrücklich von der Elektrolyse der Thonerde spreche. Ich habe nachweisen können, dass die Thonerde elektrolysierbar sei, indem es mir gelang, sie im Lichtbogen zu schmelzen und bei fortgesetztem Stromdurchgang zu zersetzen.

Allerdings erhielt ich nur eine geringe Ausbeute an Metall (einige hundert Gramm), doch ist jeder Irrtum diesbezüglich ausgeschlossen, und wir müssen daher notwendig folgern, dass bei meinen Versuchen einfach Elektrolyse von Thonerde stattgefunden hat. In der That, zersetzen wir durch den Strom reinen Kryolith, so erhalten wir Aluminium, nicht aber auch Fluor. Letzteres bildet mit Natriumfluorid, das ja infolge der Zerlegung des Fluoraluminiums im Überschuss vorhanden ist, eine Verbindung, die bei der betreffenden Temperatur noch beständig ist. Sie lässt sich nachweisen, indem man die erkaltete Masse zerreibt und sie mit Wasser digeriert. Man erhält dadurch einen unlöslichen Anteil, der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Kryoliths zeigt, und einen löslichen, der nichts anderes ist als saures Natriumfluorid. Arbeitet man jedoch bei hoher Temperatur, so erhält man kein Aluminium, sondern Natrium, das sich in reichlichen Dämpfen entwickelt.

Aus diesen Versuchen muss der Schluss gezogen werden, dass sich an der Kathode durch die Elektrolyse primär Natrium abscheidet, welches dann seinerseits im geschmolzenen Zustande Fluoraluminium reduziert.

In diesem Falle tritt also an der Kathode nur Aluminium auf. Steigt dagegen die Temperatur, so entwickeln sich an der negativen Elektrode Natriumdämpfe, und Reduktion von Aluminiumfluorid findet nicht statt. Auf Grund dieser Annahme lässt sich die Rolle der Thonerde leicht erklären. Wir haben einerseits eine geschmolzene Verbindung, die Fluor im Überschuss enthält, andererseits Thonerde und Kohle. Sind nun die Bildungswärmen von Thonerde und Aluminiumfluorid von gleicher Grössenordnung, so spricht für die Umsetzung des Oxyds der Umstand, dass hierbei Sauerstoff frei wird, der, sobald er mit der Anode in Kontakt tritt, dieselbe angreift."

Verwertung der Héroultschen Patente. Héroultsche Anlagen finden sich in Frankreich, in der Schweiz, in Deutschland, Österreich und in England. In Frankreich ist es die „Société Electro-métallurgique Française", die das Héroultsche Verfahren ausbeutet. Diese Gesellschaft wurde von Gustave Munerel gegründet und hat sich unter der Leitung von Emile Vielhomme bedeutend entwickelt. In Paris ist M. Dreyfus ihr Repräsentant. Der Direktor der Anlage in La Praz ist Victor Arnould. Die Gesellschaft besitzt zwei Fabriken mit Wasserkraft, die eine in Froges (Isère), die andere in La Praz (Savoyen). In beiden Anlagen werden Kohlenelektroden und Elektrolyt-Aluminium dargestellt. Ferner gehört ihr eine Fabrik chemischer Produkte in Gardannes (Bouches du Rhône), wo Thonerde gewonnen wird.

Für die Schweiz, für Deutschland und für Österreich sind die Héroultschen Patente im Besitze der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft zu Neuhausen, die in Neuhausen (Schweiz), in Rheinfelden (Baden) und in Lend-Gastein (Österreich) nach diesem Verfahren arbeitet. Die Thonerde bezieht die Gesellschaft aus der Fabrik Bergius in Schlesien.

In England ist es die British Aluminium Company, welche die Licenz für die Héroultschen Patente erworben hat. Ihr gehört eine Anlage (Wasserkraft) in Foyers (Schottland) und eine Thonerdefabrik in Larne-Harbour (Irland), ferner Fabriken in Greenock und Milton-on-Trent, wo Elektroden und Aluminiumplatten erzeugt werden.

Unter den Persönlichkeiten, die in technischer und finanzieller Hinsicht Héroult gefördert haben, seien genannt: Gustave Naville, Direktor von Escher Wyss, und Oberst Huber der Maschinenfabrik Oerlikon, welche beide die Schweizerische Metallurgische Gesellschaft gegründet und die erste Aluminiumfabrik in der Schweiz (Neuhausen bei Schaffhausen) eingerichtet haben; ferner Dr. Kiliani, Frei aus Neuhausen und Fabrikdirektor Schindler.

Die englische Gesellschaft wurde von Ristori gegründet, mit Unterstützung seitens Sir William Thomson's, späteren Lord Kelvin's.

Verfahren von Hall.

Dieses Verfahren gleicht den beiden vorhergehenden. Zum Unterschiede von dem Héroultschen Patente wird hier das Aluminium-Natrium-Doppelfluorid nicht rein angewendet, sondern, ähnlich dem Minetschen Prozesse, gemischt mit wechselnden Mengen von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden. Als Zusätze kommen in Betracht: die Chloride

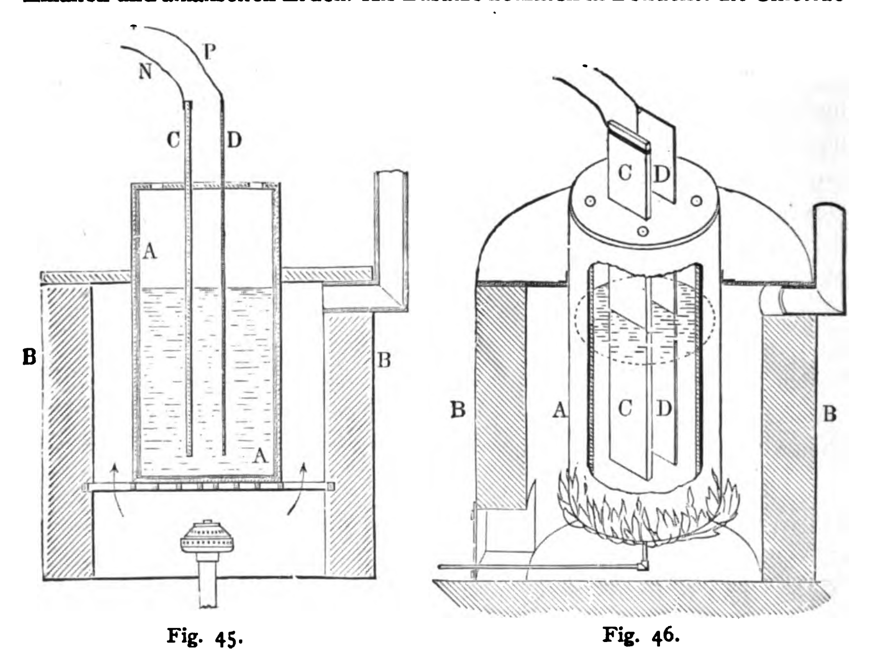


Fig. 45. Fig. 46.

des Kaliums, Natriums, Lithiums und die Fluoride von Natrium, Lithium oder Calcium. Diese verschiedenen Beimengungen bezwecken, die Schmelztemperatur des Elektrolyten herabzudrücken, um so schon bei tieferer Temperatur ein leichtflüssiges Bad zu erhalten.[1])

Hall hat eine grosse Anzahl Apparate konstruiert, die sich in drei Hauptgruppen zusammenfassen lassen. Fig. 45 stellt den Vertikalschnitt, Fig. 46 die Totalansicht eines Ofens der ersten Type dar, in welchem nach Angabe des Erfinders Aluminium durch Elektrolyse einer Lösung von Thonerde in Natrium- (oder Kalium)-Aluminium-Doppelfluorid gewonnen werden soll.

---

1) U. St. A. P. vom 9. Juli 1886. Amerk. Patente 400766 und 400664 vom 2. April 1889.

Die Elektroden *C* und *D* sind aus Kohle; das Gefäss *AA*, welches den Elektrolyten enthält, besteht aus Thon oder Stahl, es ist im Innern mit einer Kohlenschichte ausgekleidet, welche es gegen den ätzenden Angriff der geschmolzenen Thonerde schützt.

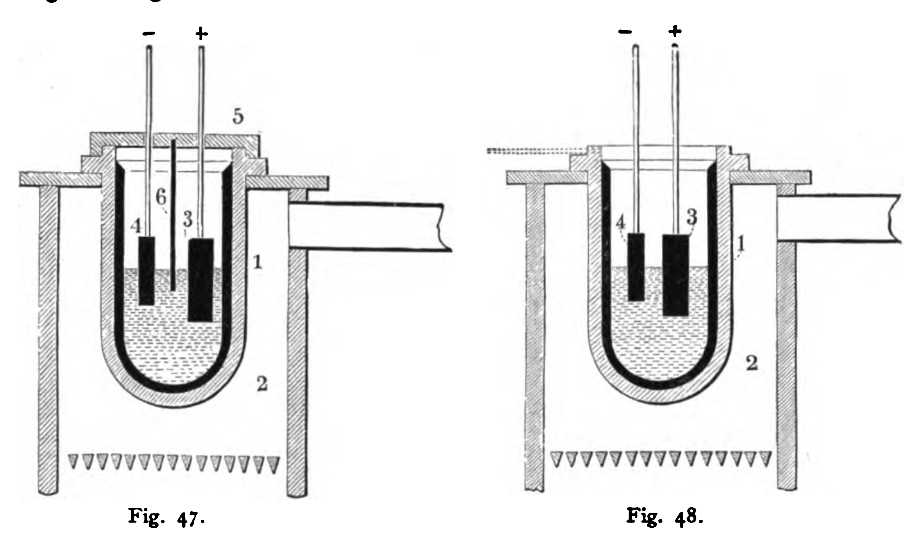


Fig. 47. Fig. 48.

Die Fig. 47 und 48 reproduzieren zwei andere Ofentypen Hallscher Konstruktion; in Fig. 47 sind beide Elektroden durch eine Zwischenwand getrennt, in Fig. 48 ist dies nicht der Fall.

In einer dritten Gruppe Hallscher Öfen bildet das Schmelzgefäss zugleich eine der Elektroden (Fig. 49 und 50).

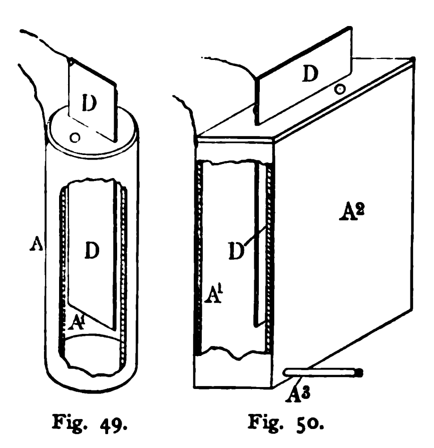


Fig. 49. Fig. 50.

Alle diese Apparate waren ursprünglich für äussere Heizung eingerichtet; meines Wissens ist man jedoch in den letzten Jahren von derselben abgekommen.

Das Verfahren von Hall wird in Pittsburg (Vereinigte Staaten) und in Saint-Michel-de-Maurienne (Frankreich) ausgebeutet.

Im folgenden sollen noch einzelne Verfahren angeführt werden, die zwar eine industrielle Verwertung nicht gefunden haben, dennoch aber, besonders im Hinblick auf die Anordnung einzelner Apparatenteile, einiges Interesse beanspruchen.

Verfahren von J. B. Hall. Der Eisentiegel ist hier innen mit Kohle ausgekleidet und dient als Kathode. Als Elektrolyt wird eine Schmelze aus den Chloriden des Aluminiums, Natriums und Lithiums verwendet. Die in der Mitte des Apparates befindliche thonerdehältige Anode besorgt die Thonerdeergänzung.

Verfahren von Berg. Eine Mischung aus Aluminiumerz (z. B. Kryolith und Bauxit), Kohle und Alkalinitrat (oder Alkalisulfid) wird bei niedriger Spannung elektrolysiert. Das Nitrat oder Sulfid soll die Trennung des aus der Thonerde durch Reduktion mit Kohle entstehenden Aluminiums von den begleitenden Verunreinigungen, Eisen, Silicium u. s. w., bezwecken, welch letztere aus der Gangart des Erzes oder dem Tiegelmaterial stammen. Das weniger oxydierbare Aluminium wird dabei nicht angegriffen.

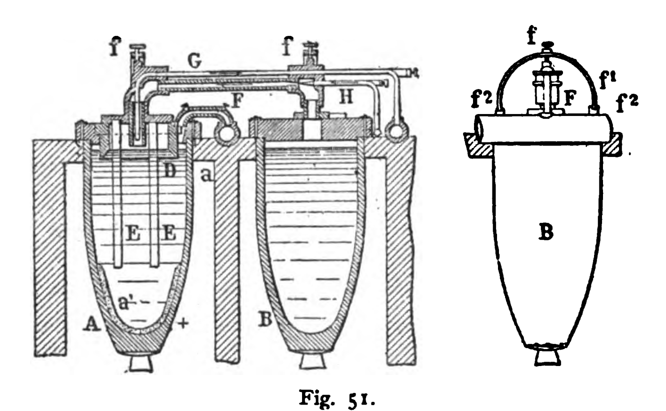


Fig. 51.

Verfahren von Bull (Fig. 51). *A* und *B* sind zwei hintereinander geschaltete Graphittiegel, die mittels Gasfeuerung geheizt werden. Im Tiegel *A* wird Kochsalz oder Chlorkalium geschmolzen, in *B* Aluminiumchlorid verflüchtigt. Die Schmelze wird im Tiegel *A* der Elektrolyse unterworfen, wobei die positive Elektrode von den Tiegelwänden, die negative von den Graphitstiften *EE* gebildet wird.

Der Gang der Operation ist folgender: Unter der Wirkung des Stromes bildet sich im Tiegel *A* Natrium, auf welches die aus *B* stammenden Aluminiumchloriddämpfe einwirken gelassen werden. Die Reaktion ist sehr lebhaft; das Aluminium sammelt sich am Boden des Tiegels über einer Schichte reiner Thonerde *a'* an und wird auf diese Weise von der Einwirkung der sich nur an dem oberen Teile der Tiegelwände entwickelnden Chlordämpfe geschützt. Das Metall wird alle vier bis fünf Tage abgezogen, das Chlor wird mittels geeigneter, aus der Zeichnung ersichtlicher Rohre in ein Sammelrohr geleitet, in welchem ein Dampfstrahl die Zirkulation erhält.

Um die Aluminiumchloriddämpfe von *B* nach *A* zu drücken und um ihre Reduktion zu beschleunigen, wird bei *H* ein Wasserstoffstrahl eingeblasen, der dadurch erzeugt wird, dass Wasserdampf über Natrium geleitet und so zersetzt wird. Man führt daher die Operation derart, dass im Tiegel *A* mehr Natrium entsteht als zur Zerlegung des von *B* kommenden Chloraluminiums nötig ist. Die Natriumdämpfe werden durch das Rohr *G* nach *T* geführt, wo sie sich kondensieren.

Verfahren von Daniel. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem Devilleschen nur dadurch, dass hier infolge Regeneration des Aluminium-Natriumdoppelsalzes ein kontinuierlicher Betrieb vorgesehen ist. Fig. 52 giebt die Details des Tiegels, der das geschmolzene Aluminiumchlorid enthält, Fig. 53 die Totalansicht. Die Tiegel *B*, die mit dem Aluminiumsalze beschickt werden, haben die Gestalt von Eisentrögen und

Fig. 52.

Fig. 53.

werden durch Flammengase (*A*) geheizt; in jeden von ihnen wird eine Reihe von Zellen eingehängt, in denen sich die Kohlenanoden und die Metallkathoden befinden, welch letztere grösstenteils aus Aluminium bestehen und die von den Anoden durch die Porzellancylinder *G* getrennt sind. Bei der Elektrolyse scheidet sich das Aluminium an der Kathode ab, während das

sich an der Anode entwickelnde Chlor, gemischt mit Chloraluminiumdampf, durch das Rohre *g* entweicht, um zunächst in den Kolonnenapparat $C_1 D_1$ einzuströmen. Letzterer besteht aus einer Anzahl von Fächern, die mit einer Mischung von Thonerde und trockener, grobkörniger Kohle beschickt sind. Das Chlor verwandelt die Thonerde in Chlorid, welches, in das Bad *B* zurückgebracht, dort mit dem überschüssigen Natriumchlorid das Doppelsalz rückbildet. Die dritte Kolonne E_1 hat nur den Zweck, die für die beiden anderen Türme C_1 und D_1 bestimmte Thonerde und Kohle vorzutrocknen. — Die Heizung des Kolonnenapparates wird durch Feuergase bewirkt, deren Zug durch einen Dampfinjektor geregelt ist. — Der Schraubenrührer *b* sorgt für gründliche Durchmischung der Schmelze während der Elektrolyse.

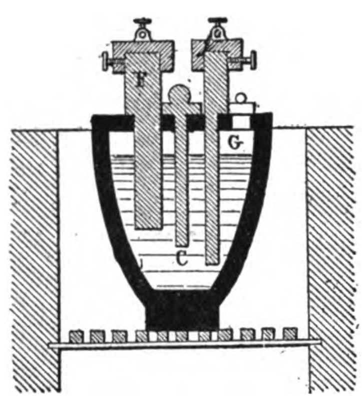


Fig. 54.

Verfahren von Dhiel. Man mischt Alaun, Fluornatrium, Calcium- oder Magnesiumchlorid und Natriumsulfat in genügender Menge, um durch doppelte Umsetzung Aluminium-Natrium-Doppelfluorid und Alkalisulfate zu erhalten, welch letztere man durch Waschen entfernt. Das Fluorid wird mit Natriumchlorid und Flussspath geschmolzen, und die geschmolzene Masse der Elektrolyse unterworfen.

Fig. 54 stellt den Tiegel dar, wie er von Dhiel vorzugsweise benützt wurde. Die Anode *F* besteht aus Kohle; will man reines Aluminium erhalten, so wird auch als Kathode Kohle verwendet, anderenfalls Kupfer oder Eisen, je nach der Legierung, die dargestellt werden soll. *c* ist eine Scheidewand, welche beide Elektroden trennt.

Verfahren von Douglas-Dixon. Dieses Patent ist ganz analog dem Bullschen, mit dem einzigen Unterschiede, dass als reduzierendes Metall Magnesium zur Anwendung kommt. Zu diesem Zwecke elektrolysiert man eine Mischung von 35 Teilen $MgCl_2$, 25 Teilen KCl, 40 Teilen NaCl, versetzt mit 3—5% Aluminium-Natrium-Doppelfluorid. Vor der Elektrolyse wird das Gemenge in einem Tiegel zum Schmelzen auf etwa 800° erhitzt.

Die Elektrodenspannung beträgt 7—8 Volt. $MgCl_2$ zersetzt sich in Magnesium, das an die Oberfläche der Schmelze emporsteigt, und in Chlor, welches durch Öffnungen, die oben am Tiegel angebracht sind, entweicht und in eine Retorte strömt, in der sich eine Mischung von

Thonerde, Kohle und Kochsalz befindet. Die Thonerde wird durch Chlor zersetzt unter Bildung von Chloraluminium, das sich mit Natriumchlorid zum Doppelsalze verbindet. Die Reaktion drückt sich durch die Gleichung aus:

$$3\,C + 6\,Cl + Al_2O_3 + 6\,NaCl = Al_2Cl_6 \cdot 6\,NaCl + 3\,CO.$$

Die Temperatur wird genügend hoch gehalten, um das Chlorid zu schmelzen, ohne es zu verflüchtigen. Gelangt es nun in diesem Zustande

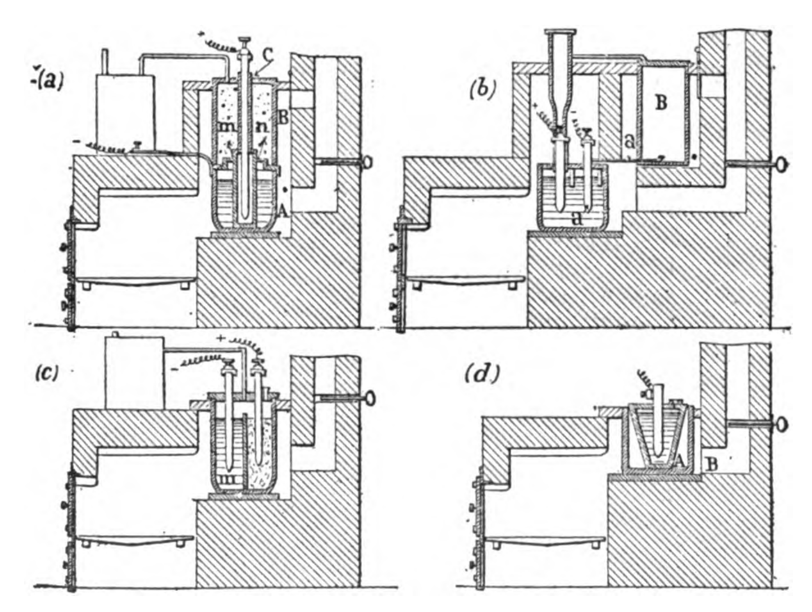


Fig. 55.

in den Tiegel, so wird es von dem an der Oberfläche des Bades schwimmenden Magnesium reduziert, nach der Gleichung

$$Al_2Cl_6 \cdot 6\,NaCl + 3\,Mg = 2\,Al + 3\,MgCl_2 + 6\,NaCl,$$

unter gleichzeitiger Regeneration von Magnesiumchlorid, das in der Schmelze verbleibt. In Fig. 55 zeigt Skizze a den Apparat, wie er für das genannte Verfahren in Verwendung steht. Der Graphittiegel *A* befindet sich auf einem Roste unmittelbar unter der Retorte *B*. Diese kommuniziert mit einem Kondensator, der das Kohlenoxyd und die sich entwickelnden flüchtigen Chloride aufnimmt.

Eine modifizierte Anordnung ist aus b ersichtlich. Während vorhin der Tiegel gleichzeitig Kathode war, ist dies hier nicht der Fall. Hier ist der Stift *a* negative Elektrode. Die Retorte befindet sich seitlich vom Tiegel und ist mit ihm durch das Rohr *a'* verbunden.

Bei c ist die Mischung von Thonerde und Kohle nur durch die poröse Scheidewand *m* vom reduzierenden Bade getrennt, so dass das Aluminiumchlorid, das durch das sich an der Anode entwickelnde Chlor gebildet wird, unmittelbar an der Oberfläche des Bades reduziert wird.

Wesentlich anders erfolgt der Reduktionsprozess nach der Anordnung d. Der Tiegel *A* enthält die Schmelze, die aus 95 Teilen Magnesiumchlorid, 75 Teilen Chlorkalium und 6—7% Flussspat besteht. Retorte *B* enthält die Thonerde, die durch das an der Tiegelwandung — der Tiegel ist hier wieder Kathode — ausgeschiedene Magnesium reduziert wird:

$$3\,Mg + Al_2O_3 = Al_2 + 3\,MgO.$$

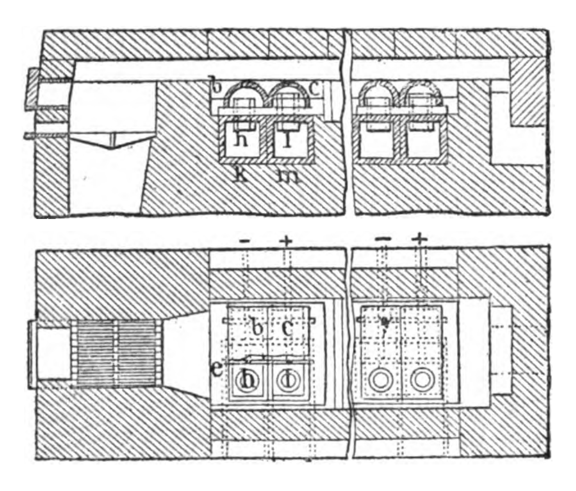


Fig. 56.

Das Aluminium sammelt sich am Boden der Retorte *B*, während die Magnesia im Tiegel *A* Magnesiumchlorid zurückbildet, das dann von neuem zersetzt wird.

Verfahren von Hampes, Kleiner. Dieses beruht auf der Elektrolyse von Aluminininium-Natrium-Doppelfluorid (Kryolith), für sich oder gemischt mit einem Salz der Alkalien oder alkalischen Erden. Das Bad wird zunächst im Lichtbogen geschmolzen und weiterhin durch den Strom selbst im schmelzflüssigen Zustande erhalten.

Verfahren von Omlot, Bottiger und Seidler (Fig. 56). Aluminiumhalogensalze werden geschmolzen und elektrolysiert. Ein besonderes Merkmal dieses Patentes, nach welchem in Crossnitz gearbeitet worden sein soll, liegt in der Verwendung von Muffeln *b*, *c* ohne Boden, die in die Schmelze tauchen und von denen die eine die positive, die andere die negative Elektrode enthält; beide Elektroden reichen gleich tief in

das Bad, das durch eine äussere Wärmequelle im Schmelzflusse erhalten wird.

Die Halogene entweichen durch die Öffnung *l*. Die Muffeln bestehen aus Chamottè mit Kohlenverkleidung und sind luftdicht verkittet; ein indifferentes Gas sorgt für Luftausschluss.

Verfahren von Roger. Im Laufe seiner Untersuchungen über die Darstellung von Aluminium soll Roger dahin geführt worden sein, dem Aluminiumsalz eine Legierung von Blei und Natrium zuzumischen; dieser Kunstgriff soll nach Angabe des Erfinders die Ausbeute bedeutend erhöhen.

Die Blei-Natrium-Legierung wird durch Elektrolyse einer Kochsalzschmelze erhalten, mit geschmolzenem Blei als Kathode.

Verfahren von Lossier. Dieses Verfahren beruht auf Elektrolyse von Aluminiumfluorid, das in der Schmelze auf chemischem Wege gebildet wird. Lossier führt zu diesem Zwecke in die Schmelze ein Gemenge von Fluorcalcium und Aluminiumsilikat ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) ein, das sich bei der herrschenden Temperatur zu Aluminiumfluorid, welches elektrolysiert werden soll, und Calciumsilikat, das im Bade schwimmen bleibt, umsetzt:

$$3CaF_2 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 = Al_2F_6 + 3CaO \cdot SiO_2.$$

Das erhaltene Metall schliesst beträchtliche Mengen Silicium ein. Da unter den obwaltenden Umständen die Dichte der Schmelze grösser ist als die des Aluminiums, so sinkt letzteres nicht unter, sondern steigt an die Oberfläche des Elektrolyten, und man erleidet hiedurch grosse Verluste an Metall, da dasselbe nicht schnell genug vereinigt werden kann, um es vor Oxydation zu schützen.

Verfahren von Bucherer[1]) und **der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft**[2]). Beide Patente, die aus demselben Jahre (1890) datieren, beruhen auf der Abscheidung von Aluminium aus einer schmelzflüssigen Lösung von Aluminiumsulfid in Chloralkalien. Nach Bucherer kann Thonerde auf zweifache Weise in das Aluminium-Natrium-Doppelsulfid verwandelt werden; entweder indem man Thonerde in der Hitze mit Natriumsulfid, Kohle und Schwefel behandelt:

$$3Na_2S + Al_2O_3 + 3C + 3S = Na_6Al_2S_6 + 3CO,$$

oder bei Weissglut, durch Einwirkung von Kohle und Schwefel auf das Oxyd[3]):

$$Al_2O_3 + 3C + 3S = 3CO + Al_2S_3.$$

---

1) D. R. P. Nr. 63995 vom 18. November 1890.

2) D. R. P. Nr. 69909 vom 18. November 1890.

3) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1892.

Die so erhaltenen Sulfide werden in geschmolzenen Chloralkalien gelöst und der Elektrolyse unterworfen. Wird die nötige Reaktionswärme durch den elektrischen Strom allein geliefert, so beträgt die Spannung 5 Volt; wird dagegen ein Teil der Wärme von aussen zugeführt, so genügen 2,3 bis 3 Volt.

Verfahren von Péniakoff und Gooch. Auch hier handelt es sich um die elektrische Zerlegung von Aluminiumsulfid. Über den Péniakoffschen Prozess zur Aluminiumgewinnung besitzen wir allerdings nur sehr spärliche Daten, so dass wir uns mit dem diesbezüglichen Hinweise begnügen müssen. Viel bekannter und auch jüngeren Datums ist das Verfahren von Gooch, das auf der Elektrolyse von Aluminiumsulfid beruht, und letzteres im elektrolytischen Bade auf Kosten der darin gelösten Thonerde darstellt. Der Erfinder verwendet eine Mischung von Fluornatrium und Aluminiumchlorid. Er ergänzt die Schmelze durch Thonerdezusatz und leitet einen Strom von Schwefelkohlenstoff hindurch. Dieser lässt sich nach Gooch unmittelbar vor der Einführung in den Elektrolyten dadurch herstellen, dass Schwefeldämpfe über eine zur Rotglut gebrachte dicke Kohlenschichte geleitet werden, doch ist es vorzuziehen, den Schwefelkohlenstoff unabhängig von der Elektrolyse im voraus zu erzeugen. Übrigens glaubt Gooch, den Schwefelkohlenstoff durch jede andere Schwefelverbindung, z. B. auch durch Schwefelwasserstoff ersetzen zu können.

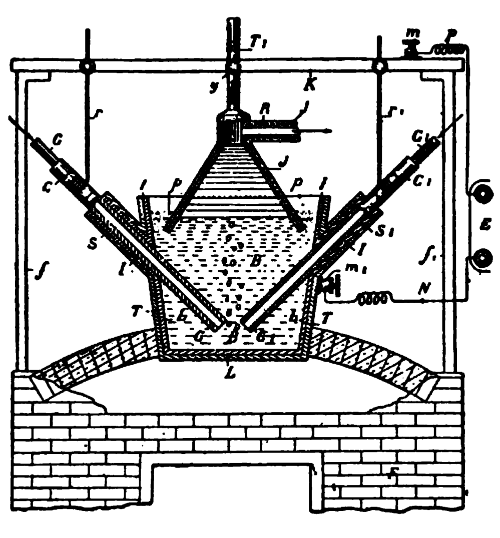


Fig. 57.

Die im Bade gelöste Thonerde wird durch das Gas in das Sulfid verwandelt, und letzteres sogleich durch den elektrischen Strom unter Ausscheidung von Aluminium zersetzt.

Der vom Erfinder in seinem englischen Patente (Nr. 16555 vom 15. August 1899) beschriebene Apparat ist in Fig. 57 abgebildet.

T ist ein eiserner Tiegel, dessen Boden und Wände bis zur Höhe der Anoden mit einer Kohlenschichte ausgekleidet sind. Die Wände oberhalb der Anoden und die Rohre *ss'*, in denen die Anoden *cc'* gleiten,

sind mit Thonerde ausgefüttert, so dass die Anoden in den Tiegel isoliert eingeführt sind. Die Anoden sind mit dem positiven Pole der Dynamo durch die Stifte *rr'*, den Barren *K* und das Kabel *P* verbunden. Klemme *m'* und Kabel *N* vermitteln den Anschluss des Tiegels an den negativen Maschinenpol.

Die Anoden sind hohl und mit Rohransätzen *GG'* versehen, die zum Einleiten von Schwefelkohlenstoff dienen. Der Helm *J*, oberhalb des Tiegels, besteht aus Eisen mit Kohlenausfütterung. *R* ist ein Abzugsrohr. Getragen wird dieser schornsteinartige Aufsatz durch den Balken *T*, der an dem Barren *K* durch die Druckschraube *y* befestigt werden kann. Während der Elektrolyse taucht der Helm ein wenig in die Schmelze ein, deren frei bleibende Oberfläche mit einer Kohlenschichte *p* bedeckt ist.

Soll der Apparat in Gang gesetzt werden, so wird zunächst eine Mischung von Aluminiumchlorid und Natriumfluorid im Tiegel eingeschmolzen, dann wird Thonerde zugesetzt und Schwefelkohlenstoff eingeleitet. Durch dessen Einwirkung entsteht, wie schon oben bemerkt, aus Thonerde Aluminiumsulfid, das sich in der Schmelze löst, ferner Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid, die durch das Abzugsrohr *R* entweichen.

Durch den elektrischen Strom wird das Sulfid zersetzt, an den Wandungen des Tiegels scheidet sich Aluminium ab, das sich am Tiegelboden ansammelt, während Schwefel entweicht. Die Regenerierung des Schwefelkohlenstoffes erfolgt nach einem besonderen, im Patente beschriebenen Verfahren.

Der Erfinder behauptet ferner, auch bei der Elektrolyse einer Mischung von Aluminium- und Alkalifluorid, bei Zusatz von Thonerde und Einleiten von Schwefelkohlenstoff, sehr gute Resultate erzielt zu haben. — Technische Verwertung scheint das Goochsche Verfahren bisher nicht gefunden zu haben.

Zweiter Teil.

Das Aluminium und seine Legierungen. Seine Bearbeitungs- und Verwendungsarten.

A. Aluminiumindustrie.

Seit dem Jahre 1889 hat das Aluminium — den zahlreichen gegenteiligen Behauptungen zu trotz — eine ganz ungemeine Ausdehnung im Handel und in der Industrie gewonnen; es findet heutzutage in allen Formen und Dimensionen Verwendung, vom Fingerhut, von Visitkarten u. s. w. angefangen, die nur Bruchteile eines Grammes wiegen, bis zu Gegenständen von mehreren Tonnen Gewicht, so zu Schiffsschrauben und dergl.

Unter den Metallen, mit denen das Aluminium legiert wird, sind hauptsächlich Eisen, Kupfer, Nickel und Neusilber zu nennen. Die Form, in der es für sich oder als Legierung zur Anwendung gelangt, ist sehr mannigfaltig; es kommt stab-, draht-, blech-, rohr- und pulverförmiges Aluminium in den Handel.

Der Gehalt an Eisen soll 2% nicht übersteigen, andere Metalle können bis zu 3—6% zugegen sein. Die Legierungen besitzen eine Zugfestigkeit von 25—35 kg pro mm^2, bei einer Längenausdehnung von 5—10%; das reine Metall zeigt dagegen geglüht eine Festigkeit von bloss 15—20 kg pro mm^2, bei einer Längenausdehnung von 30—50%.

Auch zur Bildung schwerer Legierungen kann Aluminium Verwendung finden. Kupfer oder Messing, mit 3—10% Aluminium legiert, giebt sehr widerstandsfähige Bronzen.

Aluminium hat zu einer grossen Zahl von Untersuchungen Veranlassung gegeben, die sich teils auf seine chemische Beschaffenheit (reines Metall oder Legierung), teils auf seine Bearbeitung, seinen Widerstand gegen chemische Einflüsse (Meerwasser, Athmosphäre), auf seine Analyse und seine metallurgische und chemische Verwendbarkeit als Reduktionsmittel beziehen.

Aluminiumproduktion. Zweifellos sind es die elektrolytischen Methoden, denen das Aluminium seine steigende Produktion und Konsum-

tion während der letzten Jahre verdankt. Die Weltproduktion des Aluminiums, die noch im Jahre 1889, also zu einer Zeit, in der die elektrolytische Aluminiumgewinnung eben erst ihren Aufschwung nahm, nicht mehr als 70 Tonnen betrug, stieg im Jahre 1900 auf 4500 Tonnen.

Der Kaufpreis des Aluminiums ist während desselben Zeitraumes von 30 auf 3 Frcs. pro kg Metall gesunken. Im Jahre 1855, zur Zeit der Untersuchungen Devilles, kostete das kg Aluminium 1000 Frcs.; schon im Jahre darauf fiel der Preis auf 375 Frcs. pro kg.

Morin in Nanterre drückte 1857 den Preis auf 280 Frcs. herab, von 1857 bis 1886 hielt ihn Merle & Comp. und später Pechiney in Salindres auf ca. 125 Frcs. Von 1886 bis 1892 arbeitete England nach den chemischen Verfahren von Netto und Castner, die eine Vervollkommnung der Devilleschen Arbeitsweise darstellen, die aber das Aluminium nicht unter 20 Frcs. pro kg zu liefern vermochten. So wohldurchdacht diese Prozesse auch waren, sie mussten schliesslich den elektrolytischen Methoden weichen, die den Preis des Aluminiums auf 3 Frcs. erniedrigten und so das Metall zu einem industriell verwertbaren machten.

Tabelle IX zeigt das Steigen der Aluminiumproduktion in den verschiedenen Ländern, von 1885 an bis auf unsere Tage.

Tabelle IX.

Aluminiumproduktion.

(In Tonnen = 1000 kg).

Jahr	Verein. Staaten	Schweiz	Frankreich	England	Deutschland
1885	1	—	2	1	10
1886	2	—	3	1	10
1887	8	—	2	1	15
1888	8	—	4	11	15
1889	22	—	15	34	—
1890	28	41	37	70	—
1891	76	169	36	52	—
1892	134	237	75	41	—
1893	141	437	137	—	—
1894	370	600	270	—	—
1895	417	650	360	—	—
1896	590	700	500	—	—
1897	1184	800	500	300	—
1898	1300	960	600	360	—
1899	1500	1120	700	420	300
1900	1650	1232	800	500	500
Totalproduktion	7431	6946	4041	1791	850

Bezüglich der Höhe der Aluminiumproduktion stehen die Vereinigten Staaten an erster Stelle; dann folgt die Schweiz, Frankreich, England und Deutschland. Dank der neuen Anlage in Rheinfelden, die von der Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft errichtet wurde, wird Deutschland wohl bald Frankreich und der Schweiz ebenbürtig zur Seite stehen, ja vielleicht ist dies heute schon der Fall.

Von allen Nationen, die eine Aluminiumproduktion aufzuweisen haben, ist Frankreich jedenfalls am meisten begünstigt, denn es besitzt nicht nur natürliche Kraftquellen, die eine leichte und erfolgreiche Ausdehnung der neuen Industrie gestatten, sondern auch — im Gegensatze zu den anderen Ländern — ausgedehnte Lager von Bauxit, der ja das notwendige Ausgangsmaterial für die Aluminiumgewinnung darstellt.

Nach Tabelle IX beträgt die Totalproduktion des Aluminiums von 1885 bis incl. 1900 21060 Tonnen. Die 4500 Tonnen, die im Jahre 1900 produziert wurden, repräsentieren einen Kaufpreis von 13 $^1/_2$ Millionen Frcs. und erfordern eine elektrische Kraft von 25000 Pferden bei ununterbrochenem Tag- und Nachtbetrieb. Die disponible Energie, die bei voller Ausnutzung sämtlicher Fabriken, die elektrometallurgisch Aluminium erzeugen, zur Verfügung stünde, ist weit höher; sie beläuft sich auf 61000 Pferde.

Fabrik	Ort	Verfahren	Disponible Kraft
	Frankreich:		
Compagnies des produits chimiques d'Alais et de la Camargue	St. Michel (Savoyen)	Minet-Hall	6000 HP.
Société électro-métallurgique française	La Praz (Savoyen) Froges (Isère) Gardannes (Bouches du Rhone)	Héroult	6000 HP.
Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft	**Schweiz:**		
	Neuhausen	Héroult	6000 HP.
	Deutschland:		
	Reinfelden	Héroult	5000 HP.
	Österreich:		
	Land-Gastein	Héroult	4000 HP.
	Vereinigte Staaten:		
Pittsburg Reduction Company	Niagarafall	Hall	20000 HP.
	England:		
British aluminium	Foyers (Schottland)	Héroult	14000 HP.

Die in der Aluminiumindustrie investierten Kapitalien sind recht beträchtlich. Das Kapital der Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, angelegt in der Fabrik St. Michel, beträgt 2,2 Millionen Frcs., das der Pittsburg Reduction Company 15 Millionen Frcs.; die Société électrométallurgique française besitzt ein Kapital von 10 Millionen; die Aluminiumanlagen der Schweiz repräsentieren ein Vermögen von 18 Millionen, British Aluminium besitzt 15 Millionen, die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft 19 Millionen; das investierte Totalkapital beträgt also rund 79 Millionen Frcs.

Die meisten dieser Gesellschaften verbinden mit der industriellen Gewinnung des Aluminiums noch andere Produktionszweige: Darstellung von Natrium und Magnesium auf elektrometallurgischem Wege, Erzeugung von Ferrosilicium, Ferrochrom, Ferromagnan, von Metallcarbiden und -Siliciden u. s. w.

Erstehungskosten des Aluminiums. Eine genaue Angabe, wie hoch ein Kilogramm Aluminium zu stehen kommt, ist wegen der grossen Zahl der in Betracht kommenden Momente kaum möglich; der Preis wird selbstverständlich von den mannigfaltigsten Umständen beeinflusst, von der elektromotorischen Kraft, dem Arbeitslohn, dem Elektrodenmaterial, den Ausgangsstoffen (Thonerde und natürlicher oder künstlicher Kryolith), der Raffinationsarbeit u. s. w. Trotzdem sollen im folgenden einige Ziffern gegeben werden, die sich auf eine 1000-pferdige Anlage beziehen, die mit Wasserkraft (mittleres Gefälle von 100—150 m) arbeitet.

Elektrische Energie. Im allgemeinen kann man sagen, dass die Produktion eines Kilogrammes Aluminium rund 40 elektr. Pferdekraftstunden benötigt. Unter den angegebenen Bedingungen (Wasserkraft) kostet die effektive Pferdekraftstunde, gemessen an den elektrolytischen Apparaten, 1 Centime, inkl. allgemeine Beaufsichtigung, Überwachung des Wasserzuflusses, der Turbinen und der elektrischen Maschinen. Das Kilogramm Aluminium kommt also, was die elektrische Energie anbetrifft, auf 0,40 Frcs. zu stehen.

Elektroden. Bei Apparaten, bei denen der Tiegel gleichzeitig als Kathode dient, kann man die Unkosten des Kathodenmaterials auf 200 Frcs. pro 800 kg Aluminium rechnen, das macht 0,25 Frcs. pro kg erzeugten Aluminiums. Andererseits beträgt die Abnützung der Anoden ungefähr 1200 g pro kg Metall; da das Kilogramm Kohlenanode zu 0,20 Frcs. angenommen werden kann, so haben wir für jedes Kilogramm Aluminium eine Anodenabnützung von 0,24 Frcs. zu rechnen; im ganzen also kostet ein Kilogramm Aluminium 0,49 Frcs. an Elektrodenmaterial.

Arbeitslohn. Zur Überwachung einer Gruppe von Apparaten, die 50 kg Aluminium produzieren, genügt je ein Arbeiter für Tag- und

Nachtdienst. Dies repräsentiert eine Auslage von 10 Frcs. pro 50 kg, also 0,20 Frcs. pro 1 kg Metall.

Ausgangsmaterialien. Hierher gehört die Beschickung des Bades zu Beginn des elektrolytischen Prozesses mit durchschnittlich 50% Kryolith und 50% Chloriden und Fluoriden der Alkalien und alkalischen Erden, ferner die Betriebsunterhaltung und die Ergänzung der Schmelze mit wasserfreier Thonerde während des Ganges der Elektrolyse. Was die ursprüngliche Badbeschickung betrifft, so müssen wir die diesbezüglichen Erfordernisse im Mittel zu 0,30 Frcs. pro kg Aluminium rechnen. Die fortgesetzte Nachfüllung verlangt 2,2 kg wasserfreie, chemisch reine Thonerde, das kg zu 0,50 Frcs., mithin 1,10 Frcs. pro kg Metall, im ganzen also 1,40 Frcs.; hierzu kommen noch die Auslagen für die Umschmelzung, die sich auf etwa 0,10 Frcs. belaufen, so dass wir die Materialkosten für ein Kilogramm Metall in Summa zu 1,50 Frcs. rechnen können.

Instandhaltung der Fabrikseinrichtung; unvorhergesehene Auslagen. Wir haben in den Preis von 1 Centime für die elektrische Pferdekraftstunde bloss die Amortisierung des Anlagekapitals einbezogen. Für die Instandhaltung der Fabrik (Schmelzöfen, Werkstätten, chemische Produkte u. s. w.) können wir eine Summe von 15000 Frcs. bei einer jährlichen Produktion von 150 Tonnen Aluminium in Anschlag bringen, d. i. pro kg Metall 0,10 Frcs.; etwa gleich hoch mögen sich die unvorhergesehenen Auslagen belaufen.

Rekapitulieren wir das Gesagte, so ergiebt sich der Fabrikspreis wie folgt:

Fabrikspreis für ein Kilogramm Aluminium.

			Francs
Elektrische Energie: 40 elektr. Pferdekraftstunden			0,40
Elektroden	Kathode: 200 Frcs. für 800 kg Aluminium =	0,25 Frcs.	
	Anode: 1200 g à 0,20 Frcs. pro 1 kg Anod.-Gew. =	0,24 „	0,49
Arbeitslohn: zwei Arbeiter à 10 Frcs. für 50 kg Aluminium			0,20
Materialien:	Beschickung und Ergänzung des Bades	0,30 Frcs.	
	Thonerde 2,2 kg à 0,50 Frcs.	1,10 „	
	Umschmelzung (Koks und Tiegeln)	0,10 „	1,50
Fabrikserhaltung und unvorhergesehene Auslagen			0,20
		zusammen	2,79

Man kommt so zu einem Preise nahe 3 Frcs., der ja der thatsächliche Verkaufspreis ist. Allerdings verfügen die meisten Fabriken über eine grössere Antriebskraft, als wir in der obigen Rechnung angenommen haben, so dass sie die Pferdekraftstunde billiger erzeugen können; auch dürfen wir die Fortschritte nicht übersehen, die nach verschiedenen Richtungen, so in der Herstellung der Elektroden und der Ausgangsmaterialien, speziell der Thonerde, aufzuweisen sind. Neue Unter-

suchungen werden sicherlich noch zu weiteren Verbesserungen führen, doch kann jedenfalls behauptet werden, dass die Elektrometallurgie des Aluminiums schon heute auf einem Punkte der Vollkommnung steht, der kaum wesentlich überschritten werden dürfte.

B. Aluminium und seine Legierungen.

Das Aluminium wird nicht nur im reinen Zustande, sondern auch als Legierung verwendet, und zwar als Bestandteil leichter, schwerer und mittelschwerer Legierungen.

a) Reines Aluminium.

Das reine Aluminium findet dort Anwendung, wo wohl nicht besondere mechanische Festigkeit, dafür aber grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse verlangt wird.

Das Atomgewicht des Aluminiums ist 27,08. Seine Dichte schwankt je nach der Behandlung, der es unterworfen wurde, zwischen 2,6 und 2,74. Es schmilzt bei 650° und besitzt weisse Farbe und, besonders an frischen Schnittflächen, schönen Glanz. An der Luft verändert es sich so gut wie gar nicht, vorausgesetzt, dass es frei von Silicium ist. Enthält es diesen Bestandteil in grösserer Menge (0,5 — 1 %), so scheint im Innern des Metalles eine Umsetzung stattzufinden; das Silicium tritt an die Oberfläche, oxydiert sich und bedeckt den betreffenden Gegenstand mit einer dünnen Schicht Kieselsäure, die sich bei Berührung abwischen lässt.

Das Aluminium vermag fast alle Oxyde, auch die von Kohlenstoff, Silicium und Bor, zu reduzieren. Wasser und verdünnte organische Säuren wirken auf Aluminium fast gar nicht ein; bei Siedehitze wird es wohl von organischen Säuren angegriffen, aber nur sehr langsam. Salpetersäure ist nahezu ganz unwirksam; von Schwefelsäure wird Aluminium langsam gelöst, von Salzsäure und von Alkalien schnell und leicht. Wir werden weiter unten in dem Abschnitte, der von der Verarbeitung unseres Metalles handelt, einige Untersuchungen anführen, die sich auf dessen Unangreifbarkeit gegen chemische Reagentien beziehen.

Mechanische Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit. Charpentier-Page aus Valdoie (Bezirk Belfort) hat einige sehr interessante Experimente angestellt über die mechanischen Eigenschaften reinen Aluminiums und seiner Legierungen, sowie über ihre elektrische Leitfähigkeit. Wir geben im folgenden einige seiner Resultate wieder, und zwar zunächst jene, welche reines Aluminium in Drahtform betreffen.

Tabelle X.

Reines Aluminium.

Geglühter Draht:
2 mm Durchmesser. Dichte 2,688.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro Meter . .	0,00919 Ω
Widerstand eines Drahtes von 1 mm² Querschnitt pro km	28,86 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 22° C. .	17,9 Ω
Verhältnis d. Leitfähigkeiten	62 %

Mechanische Versuche

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	110	110	110
Ausdehnung . .	„	36	35	34,5
Bruchfestigkeit . .	kg	32,70	33,2	33,2
„ pro mm²	„	10,5	10,57	10,57
Ausdehnung . . .	%	32,7	31,8	31,3

Harter Draht:
2 mm Durchmesser. Dichte 2,694.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro Meter . .	0,00928 Ω
Widerstand eines Drahtes von 1 mm² Querschnitt pro km	29,15 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 22° C. .	17,9 Ω
Verhältnis d. Leitfähigkeiten	61 %

Mechanische Versuche

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	110	110	110
Ausdehnung . .	„	4,5	4,5	4
Bruchfestigkeit . .	kg	72	72,7	72,5
„ pro mm²	„	22,9	23,14	23,05
Ausdehnung . . .	%	4	4	3,6

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man die Vorteile, die das Aluminium als Leitungsmaterial bietet. Vergleicht man die obigen Zahlen für Aluminium mit denen für Kupfer, so erkennt man, dass bei dem gegenwärtigen Preisstande beider Drahtsorten Aluminiumdraht bei gleicher Leitfähigkeit billiger zu stehen kommt als Kupferdraht. Ist 100 die Leitfähigkeit für Kupfer, so ist 62 die für Aluminium. 8,95 ist die Dichte des Kupfers, 2,67 die Dichte des Aluminiums; ein Kilogramm Kupferdraht kostet 2,75 Frcs., ein Kilogramm Aluminiumdraht 3,75 Frcs. Bei gleicher Leitfähigkeit ist der Querschnitt des Aluminiumdrahtes $S_a = \frac{100}{62} = 1{,}61$, sofern der des Kupferdrahtes S_c gleich 1 gesetzt wird. Unter denselben Bedingungen beträgt das Gewicht des Aluminiumdrahtes $Q_a = 1{,}61 \times 2{,}67 = 4{,}3$, der des Kupferdrahtes $Q_c = 1 \times 8{,}95 = 8{,}95$. Der Preis stellt sich daher für Aluminiumdraht auf $P_a = 4{,}3 \times 3{,}75 = 16{,}13$ Frcs., dagegen für Kupferdraht auf $P_c = 8{,}95 \times 2{,}75 = 24{,}6$ Frcs.

Verwendungsarten. Das Aluminium dient im reinen Zustande zur Herstellung elektrischer Leitungen, zu chirurgischen Apparaten, Präcisionsinstrumenten, Kunstgegenständen, Küchengeräten, ferner in der Chemie als Reduktionsmittel zur Darstellung gewisser Metalle, so für Chrom, Mangan, Vanadium, Uran u. s. w.

b) Schwere Legierungen.

Zu den schweren Legierungen rechnet man die verschiedenen Arten von Aluminiumbronze und -Messing, ferner einige überwiegend zinkhältige Legierungen, so die von Cothias. Die erstgenannten Aluminiumlegierungen finden schon seit langem wegen ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften industrielle Verwendung. Sie lassen sich sehr schön polieren und widerstehen athmosphärischen Einflüssen vorzüglich.

Aluminiumbronze. Legierungen mit 7,5% Aluminium und 92,5% Kupfer zeigen Goldfarbe, sind aber weniger beständig als solche mit 10% Aluminium. In der Praxis wird dieses Verhältnis selten überschritten, da eine Legierung mit höherem Aluminiumgehalt leicht brüchig wird.

Aluminiumbronzen dienen im Kleingewerbe zur Fabrikation optischer Instrumente, zu Servicegegenständen, zu Schmucksachen u. s. w., im Grossbetriebe zur Herstellung von Schiffsschrauben, Panzerplatten u. s. f.

Bronzen mit einem Gehalt von 2,5, 5 und 10% entsprechen den Formeln: Cu_2Al (mit 9,62% Al), Cu_8Al (mit 5,05% Al), $Cu_{16}Al$ (mit 2,59% Al).

Aluminium-Messing. Der Gehalt an Aluminium und Zink ist verschieden. Die gebräuchlichsten Sorten zeigen folgende Zusammensetzung:

Kupfer:	67	71	55,8	55,8	67,7%
Zink:	30	27,5	42	43	26,8%
Aluminium:	3	1,5	2,2	1,2	5,8%.

Die Zugfestigkeit der beiden ersten Legierungen schwankt zwischen 21—45 kg pro mm^2, die der zwei folgenden beträgt 50 kg; bei der fünften Legierung würde man eine Festigkeit bis zu 65 kg erhalten. Erwähnt sei ein Vorschlag von The Aluminium World, demzufolge Zink und Aluminium dem Kupfer in Form einer vorerst dargestellten Zink-Aluminiumlegierung zugeführt werden soll, mit einem Gehalt von 5 bis 10% an letzterem Metall. — Stärker aluminiumhältig sind die Zink-Aluminiumlegierungen von Cothias, die sich leicht giessen lassen und vorteilhaft Zinkguss ersetzen können.

Untersuchungen über Aluminiumbronze und -Messing. Diese Legierungen bildeten den Gegenstand zahlreicher Forschungen, unter denen namentlich die Arbeiten von Debray zu nennen wären, der zuerst Bronzen mit 10% Aluminium darstellte, dann die Untersuchungen von Cowles und Héroult, die zum ersten Male Aluminiumbronzen für technische Zwecke erzeugten. Unter den Resultaten Héroults, die sich auf die in Froges und in Schaffhausen gewonnenen Bronzen beziehen, ist speziell das Ergebnis bemerkenswert, dass eine Bronze mit 10,5% Aluminium vor jeder mechanischen Bearbeitung, also roh, wie sie aus der

Schmelze kommt, eine Bruchfestigkeit von 63,8 kg pro mm^2 zeigt, bei einer Längenausdehnung von 6,8 %. — Bei einer speziellen Legierung: 89 Teile Kupfer, 10 Teile Aluminium, 1 Teil Silicium, gelangte Cowles zu einer Festigkeit von 100,5 kg. Pouthière, Professor an der Universität Louvain, fand bei seinen Versuchen in der Anlage zu Malines an 8 mm starken gegossenen Stäben, die aus der Cowlesschen Fabrik in Lockport stammten, eine Festigkeit von 69,31 kg bei gleichzeitiger Ausdehnung um 4,3 %; die betreffende Legierung enthielt 90,15 % Cu, 8,10 % Al und 1,75 % Si.

Eine bemerkenswerte Arbeit über Aluminiumbronzen und ähnliche Legierungen verdanken wir André Le Chatelier, der die bei Erwärmung auftretenden molekularen Veränderungen von gewalzten und gezogenen Aluminiumbronzen untersuchte, und dieselben mit den analogen Verhältnissen bei Kupfer verglich.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate, die von Le Chatelier einerseits mit Dampfröhren aus 10 %iger Aluminiumbronze, andererseits mit Kupferröhren erhalten wurden.

Tabelle XI.

Bruchfestigkeit bei Kupfer und bei 10 %iger Aluminiumbronze in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur t° C	Kupfer		10 %ige Aluminiumbronze	
	Bruchfestigkeit	Längen-ausdehnung	Bruchfestigkeit	Längen-ausdehnung
15	25,2	30 %	53,2	19 %
100	22,9	30 „	52,4	22 „
150	20	30 „	51	21 „
200	16,9	30 „	49,2	22 „
250	14	29 „	47	21 „
300	12,7	20 „	44,2	19 „
350	9,4	15 „	37	15 „
400	7	10 „	23,2	21 „
460	3,6	—	10	23 „

Diese Zahlen, die weiter keiner Erläuterung bedürfen, sprechen deutlich zu Gunsten der Aluminiumbronze. So findet man z. B., dass bei 350° die Festigkeit des Kupfers um 60 % abgenommen hat, während die der Bronze nur um 40 % gesunken ist, und dass die Festigkeit der Bronze bei 350° merklich die gleiche ist wie die des Kupfers bei 15° C.

Indem ferner Le Chatelier den Einfluss der Erhitzung bei 10 und 9 %iger gegossener Bronze verglich, fand er, dass bei einer Temperatur-

steigerung von 15° auf 400° die Festigkeit der ersteren Legierung um 30%, die der zweiten hingegen um 70% abnimmt. Gezogene Bronzen mit 9 und 5% Aluminium zeigen in dem Temperaturintervalle von 15—380° das gleiche Verhalten; bei beiden Legierungen nimmt die Festigkeit um 30% ab.

Setzt man das Aluminium dem Kupfer zur Bronzebildung geschmolzen zu, so beobachtet man eine Temperaturerhöhung; diese Wärmeentwicklung ist von einigen Forschern als Beweis einer chemischen Verbindung zwischen beiden Metallen angesehen worden. Kiliani ist jedoch der Ansicht, dass diese Wärmetönung nicht ausschliesslich und notwendig auf Rechnung dieser Verbindung zu setzen sei, sondern grösstenteils auch der Reaktion zwischen Aluminium und Kupferoxydul zugeschrieben werden müsse, welch letzteres im Handelskupfer stets enthalten ist. Er führt für diese Annahme folgenden Grund an: Fügt man zu 9 Teilen Kupfer 1 Teil Aluminium, jedoch nicht auf einmal, sondern portionenweise, so tritt zunächst bedeutende Temperaturerhöhung ein, während die letzten Anteile Aluminium infolge der latenten Schmelzwärme eine Temperaturerniedrigung hervorrufen.

Aluminiumbronzen sind gegen Salzlösungen und schwefelhältige Flüssigkeiten sehr widerstandsfähig. Im Laboratorium der Fabrik zu Neuhausen wurden Platten aus verschiedenen Legierungen durch 14 Tage der Einwirkung von Lösungen ausgesetzt, die 3% Kochsalz und 4% Essigsäure enthielten. Die relativen Gewichtsverluste waren folgende:

	Gewichtsverlust
Bronze mit 10% Aluminium, siliciumfrei . .	1 Teil
„ „ „ „ mit 2,8% Si .	2,1 Teile
Messing mit 3,5% Aluminium	4,4 „
Phosphorhältige Bronze	32 „

Dieselben Legierungen zeigten bei Behandlung mit Meerwasser folgende Abnahmen:

	Gewichtsverlust
Bronze mit 10% Aluminium, siliciumfrei . .	1 Teil
„ „ „ „ mit 2,8% Si .	39 Teile
Messing mit 3,5% Aluminium	101 „
Phosphorhältige Bronze	116 „

Im „Journal of the Society chemical Industry“ findet sich auf Grund mannigfacher Versuche eine grosse Zahl von Resultaten zusammengestellt, die sich auf verschiedene Sorten Stahl, auf Roheisen, Gusseisen, Kanonenbronze und Aluminiumbronze beziehen. Die wichtigsten Daten giebt die folgende Tabelle wieder:

Tabelle XII.

Stahl, Roheisen, Gusseisen.	Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt
Kanonenstahl, gehärtet, geglüht und gewalzt . . .	69,70 kg
Stahl, weder gehärtet noch geglüht	63,80 „
„ gegossen	51,30 „
Flusseisen, geschmolzen; in dünnen Stäben . . .	52,90 „
„ „ mittelstark	38,40 „
Schmiedeeisen	34,90 „
Gusseisen	21,70 „
Firminy-Stahl für die französische Artillerie . . .	71,20 „
Kanonenbronze.	
Kupfer 88 Zinn 10 Zink 2 Teile	28,30 „
„ 92 „ 8 „ 2 „	21,10 „
„ 91,7 „ 8,3 „ 2 „	22,50 „
Aluminiumbronze.	
Kupfer 89 Aluminium 10 Silicium 1 Teil . .	76,10 „
„ 91,50 „ 7,5 „ 0,75 Teile .	50,60 „
desgleichen, gegossen	47,10 „
„ gewalzt	60,20 „
Kupfer 95 Aluminium 5 Teile, gewalzt	60,10 „
„ 92,5 „ 7,5 „ „	44 „
„ 91 „ 9 „ „	55,90 „
„ 90 „ 10 „ „	69,80 „

Waldo glaubt im Gegensatz zu Kiliani bewiesen zu haben, dass Aluminiumbronze nicht eine einfache Legierung zwischen Kupfer und Aluminium ist, wie etwa die Legierung von Kupfer und Zinn (ausgenommen die Verbindung $SnCu_3$), sondern eine vollkommen definierte chemische Verbindung. Waldo führt für diese Annahme mehrere Gründe an, unter anderen die beträchtliche Wärmemenge, die frei wird, wenn man beide Metalle, Aluminium und Kupfer, im geschmolzenen Zustande mischt; den Einwand Kilianis gegen diese Beweisführung haben wir schon oben besprochen.

Auch aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Kupfers von dessen Gehalt an Aluminium schliesst Waldo, dass hier eine chemische Verbindung, keine gewöhnliche Legierung vorliegt. Thatsächlich sieht man aus den betreffenden Leitfähigkeitskurven, dass das elektrische Verhalten der Legierung von dem Gehalte an Aluminium ungemein abhängig ist; die Kurve zeigt, dass schon ein ausserordentlich kleiner Zusatz von Aluminium einen unverhältnismässig grossen Einfluss auf die

Leitfähigkeit ausübt, ein Umstand, der für Waldos Annahme spricht. Übrigens weist Waldo auch auf die Thatsache hin, dass sich keine einfache Methode finden liess, um Aluminium von Kupfer zu trennen, wenn beide Metalle kombiniert vorliegen.

Nimmt man ein grosses Stück 10%iger Aluminiumbronze, so kann man weder eine Spur irgend welcher Trennungsfläche zwischen beiden Metallen, noch auch die Gegenwart von Aluminiumkörnern in der Kupfermasse, oder sonstige Konstitutionsverschiedenheiten innerhalb der Legierung wahrnehmen.

Ganz analoge Versuche, wie sie Charpentier-Page an reinem Aluminium angestellt hat, sind von demselben Forscher auch an 10%iger Aluminiumbronze ausgeführt worden.

Tabelle XIII.

Aluminiumbronze.

Aluminium 10, Kupfer 90 Teile.

Harter Draht; 1,6 mm stark. Dichte 8,2.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro m . . .	0,668 Ω
Widerstand eines Drahtes von 1 mm² Querschnitt pro km	133,60 Ω
Versuchstemperatur . . .	18°
Widerstand eines Kupferdrahtes unter sonst gleichen Verhältnissen	17,5 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	13,15 %

Mechanische Versuche.

		1.	2. Probe
Länge des Probestückes in m		0,10	0,10
Länge bei erreichter Belastungsgrenze		0,130	0,128
Bruchfestigkeit . . .	kg	129	128
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt . . .	kg	64,5	61
Längenausdehnung .	mm	30	28

Man ersieht aus diesen Ziffern, dass an eine praktische Verwendung der Aluminiumbronze als Leitmaterial nicht zu denken ist.

c) Legierungen mittlerer Dichte.

Zu dieser Gruppe gehören nur wenige Legierungen, die in der Industrie als Metall Anwendung finden, viele jedoch, die als Lot dienen; doch sollen letztere erst in dem Abschnitte, der von der „Bearbeitung des Aluminiums“ handelt, näher beschrieben werden. Hier wollen wir nur einige farbige Legierungen mit Gold, Palladium, Cobalt und Nickel anführen, ferner eine spezielle Eisen-Silicium-Aluminiumlegierung, die für die Metallurgie von Wichtigkeit ist.

Aluminium-Goldlegierung. Dieselbe wurde von dem englischen Chemiker Roberts-Austin zum ersten Male dargestellt; sie enthält 22 Teile Aluminium und 78 Teile Gold und zeigt Purpurfärbung mit rubinähnlichem Glanze.

Diese Legierung schien eine Zeitlang berufen zu sein, in der Schmuckindustrie und als Münzmetall eine Rolle zu spielen, doch muss

nach den Untersuchungen Margots ihre praktische Verwertbarkeit entschieden bestritten werden, da sie weder die Dehnbarkeit noch die Schmiedbarkeit besitzt, um derart bearbeitet oder geprägt werden zu können.

Die Brüder Tissier fanden, dass das Aluminium bis zu 10% mit Gold legiert werden könne, ohne seine Schmiedbarkeit zu verlieren. Das sogenannte „Nürnberger Gold“ ist eine Aluminiumlegierung, die sich für Kunstgegenstände gut eignet, Goldfärbung besitzt und atmosphärischen Einflüssen gegenüber sehr widerstandsfähig ist. Ihre Zusammensetzung ist folgende: 90 Teile Kupfer, 2,5 Teile Gold und 7,5 Teile Aluminium. Auf Grund ihres spezifischen Gewichtes gehört sie eher in die Reihe der schweren Legierungen.

Aluminium-Platinlegierung. Diese ist von Margot, Assistenten an der Genfer Universität, zuerst dargestellt worden; sie enthält 28 Teile Aluminium und 72 Teile Platin, besitzt schöne gelbe Farbe, welche bei gewissen geringfügigen Schwankungen innerhalb ihrer chemischen Zusammensetzung lebhaften grünlichen und bisweilen kupferähnlichen Glanz annimmt, ist spröde, hart und von krystallinischer Struktur.

Aluminium-Palladiumlegierung (Margot). Sie besteht aus Aluminium und Palladium in ähnlichen Verhältnissen wie die vorhergehende Legierung, zeigt schöne rosa Färbung, die, sobald man ihre Zusammensetzung ein wenig ändert, in stahlgrau übergeht, ist gleichfalls von krystallinischer Struktur, spröde, sehr zerbrechlich, ohne jedoch allmählich zu zerfallen.

Aluminium-Kobaltlegierung (Margot). Sie enthält Aluminium zu 20—25% und Kobalt zu 75—80%. Frisch hergestellt, ist sie so hart wie gehärteter Stahl, krystallinisch und bröckelt gleich den eben beschriebenen Legierungen bei Behandlung mit dem Hammer vollkommen ab. Schon nach wenigen Tagen zerfällt sie zu Staub von ausgesprochen veilchenblauer Färbung.

Aluminium-Nickellegierung (Margot). 18% Aluminium, 82% Nickel; deutlich strohgelbe Farbe; fast so hart wie Stahl und sehr gut polierbar. Zum Unterschiede von den vorhergehenden Legierungen lässt sie sich hämmern und verändert ihre Beschaffenheit in keiner Weise.

Ferro-Silicium-Aluminium (Minet). Hierher gehören Legierungen folgender Zusammensetzung:

Aluminium	Eisen	Silicium
90	7	3 Teile
85	10	5 „
80	14	6 „

Sie werden direkt im elektrischen Ofen aus weissem oder rotem Bauxit oder aus einer Mischung beider erzeugt, und finden in der Metallurgie erfolgreiche Verwendung.

d) Legierungen verschiedener Dichte.

Unter den neuesten Arbeiten auf dem Gebiete der Aluminiumlegierungen wollen wir die Untersuchungen Leon Guillets erwähnen über die Legierungen mit Wolfram und Molybdän, dann die Arbeiten Boudouards über Magnesium-, und die Edm. v. Aubels über Antimon-Aluminium.

Untersuchungen von L. Guillet[1]. Dieser Forscher hat sich zur Darstellung seiner Legierungen des Goldschmidtschen aluminothermischen Verfahrens bedient. Seine ersten Arbeiten erstrecken sich auf die Reduktion von Wolframsäure, Molybdänsäure, Magneteisenstein, Manganmonoxyd und Titansäure durch überschüssiges Aluminium.

Im folgenden sollen zunächst die Resultate beschrieben werden, die Guillet bei der Reduktion von Wolframsäure erhalten hat[2]. Weder Wolfram noch Aluminium dürfen in allzu grossem Überschuss vorhanden sein, Wolfram nicht, um die Reaktion nicht allzu lebhaft zu gestalten, aber auch Aluminium nicht, da sich sonst das Gemenge nicht entzünden würde. Eine Mischung, die als Reaktionsprodukt $Al_{10}Wo$ liefert, steht gerade an der Grenze der Entflammbarkeit.

Versuche, bei denen die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien so gewählt ist, dass sie theoretisch zu Legierungen von den Formeln $AlWo_{10}$ und Al_5Wo führen, geben einen Metallregulus, der mit Königswasser behandelt einen schön krystallisierten Rückstand hinterlässt, dem die Zusammensetzung $AlWo_2$ zukommt (Wo: 93,16 %, Al: 6,84 %). Durch konzentrierte Säuren werden die Krystalle leicht angegriffen, durch kochendes Wasser werden sie zersetzt.

Versuche, bei denen man theoretisch zu Legierungen $AlWo$ und $Al_{10}Wo$ gelangen sollte, liefern reichlich blättrige Krystalle von der Formel Al_4Wo (Wo: 63,02 %, Al: 36,98 %), die durch konzentrierte Säuren ebenfalls angegriffen werden.

Versuche, die theoretisch Legierungen von der Zusammensetzung Al_8Wo und $AlWo_5$ liefern sollten, geben Krystalle, die an der Oberfläche der Metallmasse prächtige Gewächse bilden, und denen die Formel Al_3Wo (Wo: 69,34 %, Al: 30,66 %) zukommt. Diese Krystalle werden selbst von konzentrierten Säuren nur wenig angegriffen, zerfallen aber, wie die beiden anderen Legierungen, durch kochendes Wasser.

---

1) L'Electrochimie, 1901, Juni S. 86 u. 89; Juli S. 119.

2) Compt. rend. de l'Acad. des sciences, 6. Mai 1901, Paris.

Neben Wolfram-Aluminium gelang es L. Guillet, auch Molybdän-Aluminium[1]) mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens darzustellen, und zwar sechs Verbindungen von der Formel: Al_7Mo, Al_8Mo, Al_2Mo, $AlMo$, $AlMo_4$, und schliesslich eine sehr molybdänreiche Legierung, der die Zusammensetzung $AlMo_{20}$ zuzukommen scheint.

Untersuchungen von Boudouard[2]) über Magnesium-Aluminium-Legierungen[3]). Im Jahre 1866 begann Wöhler die Darstellung von Legierungen aus Aluminium und Magnesium zu versuchen, indem er beide Metalle unter Kochsalz zusammenschmolz[4]). Er erhielt auf diese Weise ein Gemenge, das ein glänzendes zinnweisses Pulver darstellte, aber ohne jede merkliche Krystallisation.

Später gelangte Parkinson[5]) zu einem Produkte mit 25% Magnesium, indem er die beiden Metalle in einen mit reiner, frischer Magnesia ausgefütterten Tiegel einschmolz. Was den Einfluss des Magnesiums auf die Eigenschaften der betreffenden Legierung anbelangt, so lässt sich im allgemeinen sagen, dass ein Magnesiumgehalt jede Legierung spröde und zerbrechlich macht.

In neuester Zeit hat Mach eine Aluminiumlegierung dargestellt mit 10—12% Mg, die infolgedessen leichter als reines Aluminium ist, Silberfarbe besitzt und sich in jeder Art bearbeiten lässt.

Boudouard, der sich speziell zur Aufgabe machte, den Schmelzpunkt der einzelnen Aluminium-Magnesiumlegierungen zu bestimmen, kam diesbezüglich zu folgenden Ergebnissen: (Tabelle XIV).

Konstruiert man sich eine Kurve mit Gewichtsprozenten Aluminium als Abscisse und den Schmelzpunkten als Ordinate, so erkennt man, dass dieselbe zwei Maxima bei 455 und 462°, und drei Minima bei 356, 445 und 432° aufweist. Zwischen 10 und 20% Aluminium ist die Kurve mit der Abscissenachse deutlich parallel. Die beiden Maxima entsprechen den beiden wohldefinierten Verbindungen $AlMg_2$ und $AlMg$.

Was die Schmiedbarkeit anbelangt, so können höchstens Legierungen mit einem Gehalt von 0—15% Aluminium oder Magnesium in Betracht kommen. Eine Legierung, die zur Hälfte Aluminium, zur Hälfte Magnesium enthält, zerbröckelt unter den Fingern und kann im Porzellanmörser gepulvert werden.

---

1) Compt. rend. de l'Acad. des sciences; 3. Juni 1901. Paris.
2) L'Electrochimie; 1901, Juni, S. 88.
3) Compt. rend. de l'Acad. des sciences; 3. Juni 1901. Paris.
4) Annal. Ch. Pharm. **CXXXVIII**, 253.
5) Chemical society (2) Bd. **V**. 117.

Tabelle XIV.

Schmelztemperatur der Aluminium-Magnesiumlegierungen.

Aluminium in %	Magnesium in %	Schmelzpunkt °C.
100	0	650
90	10	585
80	20	530
70	30	432
60	40	450
50	50	462
45	55	445
40	60	450
35	65	455
30	70	424
25	75	356
20	80	432
15	85	432
10	90	437,5
5	95	595
0	100	635

Untersuchungen E. van Aubels über Aluminium-Antimonlegierungen[1]. Eine Legierung, deren Zusammensetzung der Formel AlSb entspricht, schmilzt bei 1078—1080°, während die reinen Metalle bei 660 resp. 430° schmelzen. Aubel hat untersucht, ob die Bildung dieser eigentümlichen Legierung mit einer Volumveränderung verbunden ist. Proben, die zwei Stücken von bestimmtem Aluminium- und Antimongehalt an verschiedenen Stellen entnommen waren, ergaben vollständige Homogenität und eine prozentische Zusammensetzung von 18,87% Al und 81,13 Sb. Die Dichte dieser Legierung, bezogen auf das Vacuum und auf Wasser von 4° C., beträgt 4,2176, bei einer Temperatur von 16° C. Sie ist also bedeutend kleiner als theoretisch erwartet werden sollte, und hieraus folgt, dass bei Bildung der Legierung eine sehr bedeutende Volumvergrösserung stattfindet. Es liegt hier also eine Ausnahme von der Matthiessenschen Regel vor. Wir können das Resultat anschaulicher auch so formulieren, dass 7,07 cm^3 Aluminium + 12,07 cm^3 Antimon 23,71 cm^3 der Legierung AlSb geben.

e) Leichte Legierungen.

Hierher gehört eine grosse Zahl von Legierungen, die deshalb als „leicht“ bezeichnet werden, weil ihre Dichte von der des Aluminiums

1) L'Electrochimie. 1901, September, S. 136.

nicht wesentlich verschieden ist, da sie von Schwermetallen höchstens 6 % ihres Gewichtes enthalten.

Kupfer-Aluminiumlegierungen. Ihr Kupfergehalt schwankt zwischen 3 und 6 %. Tabelle XV giebt die Versuchsresultate wieder, die von Charpentier-Page in zwei extremen Fällen erhalten wurden.

Tabelle XV.

Aluminium 97 %, Kupfer 3 %.

Geglühter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,737.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro m	0,01141 Ω
Widerstand pro mm² Querschnitt und pro km	35,83 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 22° C. . .	17,9 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	49,99 %

Mechanische Versuche.

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	110	110	110
Ausdehnung . .	„	23,5	23,5	25
Bruchfestigkeit . .	kg	64,5	64,5	65,10
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt	kg	20,54	20,38	20,76
Ausdehnung . . .	%	21,3	21,3	21,7

Harter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,742.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro m	0,01145 Ω
Widerstand pro mm² Querschnitt und pro km	35,96 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 22° C. . .	17,9 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	49,77 %

Mechanische Versuche.

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	110	110	110
Ausdehnung . .	„	5	4	4,5
Bruchfestigkeit .	kg	110	111	109
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt	kg	35,3	35,3	34,7
Ausdehnung . . .	%	4,5	3,6	4

Aluminium 94 %, Kupfer 6 %.

Geglühter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,818.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro m	0,01025 Ω
Widerstand pro mm² Querschnitt und pro km	37,81 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 19° C. . .	17,6 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	46,5 %

Mechanische Versuche.

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	105	105	105
Ausdehnung . .	„	17	19	21
Bruchfestigkeit .	kg	78	75	73,5
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt	kg	24,8	23,8	22,4
Ausdehnung . . .	%	16,2	18	20

Harter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,827.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro m	0,0129 Ω
Widerstand pro mm² Querschnitt und pro km	40,51 Ω
Widerstand eines Kupferdrahtes von denselben Dimensionen, bei 19° C. . .	17,6 Ω
Verhältnis der Leitfähigkeiten	43,44 %

Mechanische Versuche.

		Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes	mm	105	106	105
Ausdehnung . .	„	3	2,5	3
Bruchfestigkeit .	kg	142	135	135
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt	kg	45,2	42,9	42,9
Ausdehnung . .	%	2,8	2,3	2,8

Eine einfache Rechnung, ganz analog jener, die wir für reines Aluminium durchgeführt haben, zeigt die Vorteile, welche die Anwendung von Leitungsdraht aus Kupfer-Aluminium gegenüber reinem Kupfer mit sich bringt, obwohl genannte Legierung etwas schlechter leitet als das reine Metall und nur etwa halb so gut wie reines Kupfer.

Das Kupfer-Aluminium wird in der Industrie dem reinen Aluminium wegen seiner hervorragenden mechanischen Eigenschaften vielfach vorgezogen.

Nickel-Aluminium, Nickel-Kupfer-Aluminium oder **Neusilber-Aluminium** (Tissier, Le Verrier, und besonders A. E. Hunt, technischer Direktor der Pittsburg Co). Die genannten Legierungen enthalten nur ungefähr 3 % an Schwermetallen. Nickel verleiht dem Aluminium eine gewisse Steife und giebt eine Legierung, die sich leicht bearbeiten, leicht zu Platten formen lässt, und deren mechanische Eigenschaften etwa dieselben sind wie bei Kupfer-Aluminium.

Joseph Richards hat gefunden, dass Nickel-Aluminium und Nickel-Kupfer-Aluminium unter allen Aluminiumlegierungen chemischen Einflüssen am besten widerstehen. Er hat eine grosse Zahl von Legierungen der Einwirkung von Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Kalilauge und Natriumchlorid ausgesetzt und stellt folgende Tabelle auf, in der die Legierungen gruppenweise nach wachsender Beständigkeit angeordnet sind:

HCl.	HNO_3.	$C_2H_4O_2$.
Titan-Aluminium	Aluminium, rein	Aluminium, rein
Aluminium, rein	Titan-Aluminium	Titan-Aluminium
Kupfer-Aluminium	Kupfer-Aluminium	Kupfer-Aluminium
Neusilber-Aluminium	Nickel-Aluminium	Neusilber-Aluminium
Nickel-Aluminium	Neusilber-Aluminium	Nickel-Aluminium

K O H.	**Na Cl.**
Aluminium, rein	Aluminium, rein
Titan-Aluminium	Neusilber-Aluminium
Kupfer-Aluminium	Titan-Aluminium
Nickel-Aluminium	Kupfer-Aluminium
Neusilber-Aluminium	Nickel-Aluminium

Das Neusilber, das hierbei verwendet wurde, ist die sogenannte „type de la guerre", von der Zusammensetzung: 80% Cu, 20% Ni.

Nickel-Zinn-Aluminium. Von dieser Legierung wurden drei verschiedene Sorten untersucht:

Nr. 1: 85 Teile Aluminium, 15 Teile Zinn, 2 Teile Nickel
Nr. 2: 90 „ „ 10 „ „ 3 „ „
Nr. 3: 90 „ „ 11 „ „ 4 „ „

Diese Legierungen sollen viel härter als Aluminium sein und können leichter mit der Feile bearbeitet werden; sie sollen sich überdies direkt sowohl untereinander, als auch mit Aluminium und anderen Metallen löten lassen, und zwar mittels eines Lotes, das entweder 4 Teile Silber, 8 Teile Zink und 5 Teile Zinn, oder aber 5 Teile Silber, 8 Teile Zink und 5 Teile Zinn enthält.

Nickel-Eisen-Aluminium. Zusammensetzung: 90 Teile Aluminium, 4 Teile Nickel, 1 Teil Eisen, oder 85 Teile Aluminium, 10 Teile Zinn, 4 Teile Nickel und 2 Teile Eisen. Diese Legierungen können unschwer mit der Feile behandelt werden, lassen sich leicht walzen, zerbrechen aber unter dem Hammer.

Kobalt-Aluminium. Bei einem Gehalt von 6% Kobalt lässt sich diese Legierung sehr leicht zu Platten walzen.

Mangan-Aluminium. Michel erhielt eine derartige Legierung durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Manganchlorür, 6 Teilen Kalium-Natriumchlorid und 4 Teilen Aluminium. Behandelt man die Metallmasse mit Salzsäure, so bleibt ein unlöslicher Anteil von der Dichte 3,4 zurück, dessen Zusammensetzung der Formel $MnAl_3$ entspricht.

Mangan-Kupfer-Zink-Aluminium. Die Analyse derartiger Legierungen, die von Susini dargestellt wurden, ergab:

	Aluminium	Mangan	Kupfer	Zink
Nr. 1:	97	1—3	1,5	0,5
Nr. 2:	98	1—5	2,5	1
Nr. 3:	92	2—8	4,5	1,5
Nr. 4:	90	10	—	—

Titan-Aluminium (Wöhler, Michel, Lévy). Michel stellte eine Legierung von der Formel Al_3Ti her, die demnach 35% Titan

enthielt. Eine Legierung mit 70% Titan hat, photomikrographisch untersucht, eigentümliche Resultate ergeben; sie schien wie von Säbelhieben durchfurcht. Eine Legierung mit 3% Titan soll nach Brown fast so hart wie Eisen sein.

Wolfram-Aluminium. Auch diese Legierung stammt von Michel. Ihr Aluminium- und Wolframgehalt entspricht der Formel Al_8Wo.

Nachstehende Tabelle giebt einige Versuchsergebnisse, die von Le Verrier an einer Legierung mit 7,5% Wolfram erhalten wurden.

	Bruchfestigkeit pro mm^2	Prozentische Ausdehnung
Metall, gegossen	15,5 kg	1,5%
„ gewalzt, gehärtet . .	25 „	4%
„ geglüht	18 „	10%
„ „	15,9 „	14%

Reinhard und Isidor Roman empfehlen eine wolframhältige Legierung, die sie Wolframinium nennen und die 0,75 Teile Kupfer, 0,105 Teile Zinn, 1,442 Teile Antimon, 0,0388 Teile Wolfram und 98,04 Teile Aluminium enthält. Ihre mechanischen Eigenschaften ersieht man aus folgenden Zahlen:

	Bruchfestigkeit pro mm^2	Prozentische Ausdehnung
Metall, gehärtet	38,7 kg	2,14%
„ geglüht	26,5 „	15,24%

Partinium. Diese Legierung, deren Name von ihrem Entdecker G. H. Partin stammt, wird auf folgende Weise erhalten: Man schmilzt zunächst ein Gemenge von 78 Teilen Kupfer, 20 Teilen Zinn und 2 Teilen Kaliumarseniat zusammen, pulvert die erhaltene Legierung und mischt ihr 1 Teil Wolfram und 3 Teile Antimon bei. Das Ganze wird hierauf abermals geschmolzen, zerkleinert und dient als Zusatz zu Aluminium, das mit dieser Metallmischung bis zu 4% legiert wird. Wolfram und Antimon können hierbei auch durch ein gleiches Gewicht gepulverten Magnesiums ersetzt werden.

Als Partiniumlot empfiehlt der Erfinder eine Mischung von 60 Teilen Zink, 30 Teilen Zinn, 4 Teilen Nickel und 4 Teilen Kupfer, die mit 2 Teilen Kaliumarseniat geschmolzen werden.

Zink-Aluminium. Hart, aber spröde.

Kadmium-Aluminium. Ziemlich dehnbar; dient speziell als Lötmetall.

Wismut-Aluminium. Bei einem Gehalt von über 1% Wismut spröde und zerbrechlich.

Antimon-Aluminium. Nach D. A. Roche legiert sich Aluminium mit Antimon leicht und in allen Verhältnissen. Legierungen mit geringem

Antimongehalt (unter 5 %) sind härter, zäher, elastischer und gleichzeitig auch schmiedbarer als reines Aluminium. Mit wachsendem Antimongehalt nimmt die Härte zwar zu, die Zähigkeit und Elasticität jedoch sehr schnell ab, und die Legierung wird leicht zerreibbar.

Silicium-Aluminium. Diese Legierungen sind stets mehr odeı minder eisenhältig; unter 1 — 2 % Eisen steigt die Festigkeit mit wachsendem Siliciumgehalt und erreicht schnell 23 — 25 kg pro mm^2 bei einer Längenausdehnung von 10 %. Leider werden diese Legierungen an der Luft, sowie unter der Einwirkung der meisten chemischen Reagentien stark angegriffen.

Silber-Aluminium. Mit 5 % Ag soll diese Legierung ebenso schmiedbar sein wie das reine Metall. Carrol stellt eine Legierung dar mit 90 — 93 Teilen Aluminium, 6 — 9 Teilen Silber und 1 Teil Kupfer, die sich für Gravierungen vorteilhaft eignen soll. Der Kupferzusatz scheint nach Angabe des Erfinders dem Metall ein dichteres Korn zu geben. Von 10 % Silber aufwärts wird die Legierung spröde; doch hat man unter dem Namen tiers-argent eine Legierung aus $^2/_3$ Aluminium und $^1/_3$ Silber dargestellt, die sich leichter prägen und gravieren lassen soll als Kupfer-Silber-Legierungen.

Zinn-Aluminium ist grossenteils im Hinblick auf die Lotfabrikation von Bedeutung. Bourbouze empfiehlt eine Legierung mit 10 % Zinn, die sich ebenso leicht löten soll wie Messing; er benützt sie mit Vorteil zu physikalischen Apparaten, da ihr Ausdehnungskoeffizient niedriger ist als der des reinen Aluminiums. Indessen weist Riche darauf hin, dass Legierungen von Zinn und Aluminium leichter angegriffen werden als jedes der Metalle für sich. Ihre Bruchfestigkeit ist geringer als die des reinen Aluminiums, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Zusammensetzung des Metalles				Art der Bearbeitung	Bruchfestigkeit pro mm^2 Querschnitt	Längen-ausdehnung in %
Aluminium %	Silicium %	Eisen %	Zinn %			
88	1,35	0,65	10	gegossen	9,80	4,11
48,9	0,72	0,36	50	geschmiedet	10,61	0,08

Auch bezüglich der Dehnbarkeit steht die Legierung dem unlegierten Metalle nach.

Le Verrier hat untersucht, wie der Schmelzpunkt von Zinn-Aluminium mit dem Zinngehalte variiert.

Zusammensetzung des Metalles				Schmelz-punkt
Aluminium %	Silicium %	Eisen %	Zinn %	°
90	1,4	0,70	8	595
78,2	1,2	0,60	20	575
68,4	1,05	0,53	30	535
58,7	0,90	0,45	40	575
48,9	0,75	0,38	50	570
19,6	0,30	0,15	80	530
9,8	0,15	0,07	90	490

Aus dieser Tabelle folgt, dass der Schmelzpunkt ziemlich unabhängig ist von der Zusammensetzung der Legierung, wenigstens bis zu einem Gehalte von 80% Sn. Bei 90% Sn liegt er immerhin noch bei 490°.

Chrom-Aluminium. Eine Legierung dieser Art gewann Wöhler, indem er das violette Chromchlorid durch Aluminium reduzierte, wobei ein Metallregulus entsteht, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel AlCr entspricht. Soll sich die Legierung hämmern und walzen lassen, so darf der Gehalt an Chrom 3% nicht übersteigen.

Quecksilber-Aluminium. Nach Baille und Féry liegt hier eine Verbindung Al_2Hg_8 vor. Bei je höherer Temperatur man arbeitet, desto leichter wird das Amalgam erhalten. Während bei 100° die Reaktion nur ungemein träge verläuft, vereinigen sich beide Metalle beim Siedepunkt des Quecksilbers sehr lebhaft. Nach Krouchkoll ist die Legierung leicht oxydabel.

C. Bearbeitung des Aluminiums.

Man kann im allgemeinen sagen, dass sich Aluminium in gleicher Weise und mit denselben Werkzeugen bearbeiten lässt wie Kupfer, aber mühseliger als dieses. Wir wollen jedoch gleich hier hinzufügen, dass sich trotz zahlreicher Untersuchungen noch kein für Aluminium leicht anzuwendendes Lot finden liess, und dass auch die vorgeschlagenen Verfahren für Verkupferung, Versilberung und Vergoldung noch nicht endgiltig erprobt sind.

Was den Schmelz- und Gussprozess anbelangt, so wird Aluminium trocken, d. h. ohne jedes Flussmittel, in Thon- oder Graphittiegeln eingeschmolzen, und während der Schmelze konstant Metall zugesetzt. Ist die Masse vollkommen flüssig, so bringt man sie zur Rotglut und entfernt den Tiegel vom Feuer. Nun wird das Metall mittels einer Eisenstange, die in einen kleinen, runden, rechtwinklig abgebogenen und durchlöcherten

Löffel endet, stark umgerührt, die Oberfläche der Schmelze abgeschäumt und das gebildete Oxydhäutchen abgehoben, worauf die eigentliche Gussarbeit beginnt. Die Schürstange wird aus dem Schmelzgute entfernt, sobald sie, ohne noch rotglühend zu sein, so heiss ist, dass das Metall an ihr nicht haften bleibt.

Da sich das Aluminium beim Erstarren ziemlich beträchtlich, um 1,8 %, zusammenzieht, so soll während des Erstarrens nach Massgabe der Kontraktion geschmolzenes Metall vorsichtig und möglichst sparsam nachgegossen werden, um die Form gut zu füllen. Als Gussform können Metallgefässe Verwendung finden; kompliziertere Gegenstände werden vorteilhaft in Sand gegossen.

Das reine Aluminium, sowie das des Handels mit 98,5 % Al lässt sich kalt schmieden, ziehen und walzen, ohne dass ein vorhergehendes Ausglühen unbedingt erforderlich wäre. Bei 97 % Al und einem Gehalt von 3 % an Schwermetallen und Silicium kann es wohl gleichfalls kalt geschmiedet und gewalzt werden, aber nur, nachdem es vorher wiederholt einem Glühprozess unterworfen wurde. Rätlicher ist es, das Metall unter diesen Verhältnissen heiss zu bearbeiten, bei einer Temperatur gegen 200°. Enthält das Aluminium hingegen mehr als 5 % fremde Bestandteile (incl. Silicium), so kann es nur in der Hitze bearbeitet werden. Bei Gegenwart von 1 % an Schwermetallen lässt es sich walzen, sofern der Siliciumgehalt 10—15 % beträgt.

Es ist im allgemeinen nicht angemessen, das Metall bei der Bearbeitung oder beim Anlassen höher als bis 350 oder 400° zu erhitzen, ja, man hält sich zweckmässig lieber etwas unterhalb dieser Temperatur und erhitzt, wenn notwendig, nur einzelne Teile stärker, während die anderen je nach der weiteren Bearbeitung ausserhalb des Feuers oder zwischen zwei heissen Eisenblechen verbleiben, eventuell auch gekühlt werden können.

Als Beispiel für die Bearbeitbarkeit von Aluminium mittels Holzambosses und Holzhammers, speziell für Schiffszwecke, sei auf die dem Grafen J. de Chabannes la Palice gehörige Vergnügungsyacht „Vendenesse“ hingewiesen, an deren Bauchseite und Hintersteven Aluminiumkonstruktionen in ausgedehntem Masse zur Anwendung kamen. Das genannte Schiff wurde nach Victor Guilloux's Plänen von Godinot gebaut; als Metall diente eine dreiprozentige Kupfer-Aluminiumlegierung, die kalt geschmiedet und bearbeitet worden war und sich sehr gut bewährte. Die Stärke der Aluminiumbleche betrug 2—4 mm.

Die Anpassung der Platten an die Unterlage geschieht ganz analog wie bei Kupferblechen. Auch hier wird in der Kälte mit dem Holzklopfer gearbeitet. Das Metall behält die ihm gegebene Form gut bei; für Stücke mit bedeutenden Krümmungen und Ausbauchungen wird

zweckmässig ein Aluminium genommen, das nur sehr wenig legiert ist. Aluminium ist weich wie Kupfer und lässt sich gleich diesem ohne Schwierigkeit bohren, doch ist es vorteilhaft, möglichst scharfe Werkzeuge anzuwenden und sie vor dem Gebrauche mit Petroleum oder Terpentinöl einzufetten.

Auch das Nieten verursacht keine Schwierigkeit; die Bleche lassen sich, ohne zu zerreissen, gut hämmern, werfen sich nicht, bleiben gerade, höhlen sich an den Nietstellen nicht aus, so dass die Nieten selbst an Ausfräsungen gut halten. Höchstens zeigt das Metall, da es ja sehr dehnbar ist, manchmal das Bestreben, dort, wo sich die Nieten zu nahe dem Rande befinden, ein wenig auszubiegen. Sind die Nieten einmal eingeschlagen, so lassen sie sich selbst mit der Zange nur schwer entfernen; sie werden im allgemeinen schwächer gehalten als für Eisen, aber näher aneinander gerückt.

Das Aluminium lässt sich feilen und falzen, ähnlich dem Rotkupfer, mit dem es ja in mancherlei Hinsicht verglichen werden kann, nur dass man trachten wird, das Metall, falls es gehärtet werden soll, nach oftmaligem Ausglühen so viel als möglich kalt zu bearbeiten. Legiert und gehämmert lässt es sich tadellos drehen und hobeln, sofern die Instrumente scharf genug sind und schnell genug laufen. Letztere werden mit Terpentinöl oder Petroleum oder noch besser mit Seifenwasser, keinesfalls aber mit Öl, befeuchtet. Die Arbeit des Fräsens geht glatt von statten. Wenn sich die Fräsen, was häufig vorkommt, verstopfen, müssen sie durch Öl mittels einer Bürste gereinigt werden.

Das Aluminium kann sehr schön poliert werden, nur ist der Glanz nicht weiss wie bei Silber oder Nickel, sondern bläulich wie bei Zinn. Speziell einzelne Legierungen zeigen diese Nüance sehr deutlich. Die Stücke werden zunächst mit Bimsstein entfettet und hierauf mit Bürsten poliert, die mit einer Paste eingerieben sind. Letztere besteht aus halbfeinem Schmirgel, der mit Talg zu kleinen Brötchen angerührt ist. Die Politur wird schliesslich mit Polierseife unter Zuhilfenahme von Terpentinöl beendet.

Das reine Metall ist, geglüht, sehr schmiegsam, lässt sich leicht treiben, aber weniger gut härten, und besitzt, bearbeitet, nur geringe Steife; die Legierungen sind hingegen, speziell bei einem Gehalt von 6% Cu, auch getrieben ungemein widerstandsfähig, aber schwerer zu bearbeiten. Lässt jedoch das Werkzeug eine Erhitzung des Metalles auf 100—150° zu, so wird dadurch die Behandlung wesentlich erleichtert. Kalt soll die Bearbeitung möglichst abgekürzt werden, um die Legierung nicht allzu sehr auf Spannung zu beanspruchen.

Aluminium-Lötverfahren.

Man kennt eine grosse Zahl von Verfahren, um Aluminium mit sich selbst oder einem andern Metalle zu löten, doch scheinen bisher wirklich praktische, leicht verwendbare und erprobte Methoden noch nicht gefunden worden zu sein. Man kann auf zwei verschiedene Arten arbeiten: entweder indem man die zu lötenden Flächen durch ein spezielles Lot, also durch eine leicht schmelzbare Legierung, mit einander verbindet, oder aber indem man — bei der sogenannten autogenen Lötung — jedes Hinzufügen eines Fremdmetalles oder einer Legierung vermeidet. In der Regel wird wohl das erste Verfahren angewendet.

Erstes Verfahren. Aus der grossen Zahl der hier in Betracht kommenden Rezepte und Vorschriften wollen wir im folgenden bloss die wichtigsten anführen.

1. Dr. Edward D. Self schreibt im „Moniteur scientifique" (1887) wie folgt: Die grosse Schwierigkeit, zwei Aluminiumstücke miteinander zu verbinden, beruht darauf, dass sich an der Lötstelle ein äusserst feines Thonerdehäutchen bildet, welches sich der Vereinigung des Metalles mit dem betreffenden Lote widersetzt. Bei grosser Sorgfalt sollen indessen nach Angabe Selfs mit folgender Legierung gute Resultate erzielt werden:

1. Type: 1 Teil Silber, 2 Teile Aluminium.
2. „ 85—95 Teile Zinn, 15—5 Teile Wismut.
3. „ 99 Teile Zinn, 1 Teil Wismut; bei Zusatz von 1 Teil Aluminium gewinnt dieses Lot sehr an Haltbarkeit.
4. „ 90 Teile Zinn, 5 Teile Wismut, 5 Teile Aluminium.

Man wärmt zunächst die beiden vorher wohl gereinigten Stücke vorsichtig an und führt hierauf das Lot mittels eines Loteisens zu, wobei Vaselin oder Paraffin als Flussmittel dienen.

2. Mourey (1859) giebt folgende Rezepte:

5. Type:	80 Teile Zink,	20 Teile Aluminium	
6. „	85 „ „	15 „	„
7. „	88 „ „	12 „	„
8. „	92 „ „	8 „	„
9. „	94 „ „	6 „	„

Zur Darstellung dieser Lötmittel wird zunächst Aluminium geschmolzen und hierauf Zink unter unausgesetztem Umrühren portionenweise eingetragen. Das Löten selbst wird mittels Lötkolbens vorgenommen; die Lötstellen werden mit einer Mischung aus 3 Teilen Kopaivbalsam und 1 Teil venetianischem Terpentinöl und einigen Tropfen einer schwachen

Mineral- oder Pflanzensäure (Phosphorsäure, Harnsäure) angefeuchtet, und das Zink während der ganzen Operation möglichst vor Oxydation geschützt.

3) Bourbouze (1866) lötet Aluminium, indem er die Flächen, die aneinander gefügt werden sollen, verzinnt. Zu diesem Zwecke bedient er sich, anstatt einfach Zinn anzuwenden, verschiedener Legierungen des Zinns mit Zink, mit Wismuth und Aluminium, und mit Aluminium allein; letztere Legierung hält er am vorteilhaftesten; die Menge der beiden Bestandteile wechselt je nach der Art der Weiterbearbeitung des betreffenden Gegenstandes.

Das Lot

10. Type: 10 Teile Aluminium, 44 Teile Zinn

wird besonders empfohlen. Dasselbe ist genügend dehnbar, um sich mit dem Hammer bearbeiten zu lassen; auf diese Art gelötete Stücke können gehobelt und gedrechselt werden. Unterliegen jedoch die Gegenstände keiner weiteren Behandlung, so wird zweckmässig ein weiches Lot angewendet, das weniger aluminiumhältig ist.

Für die Verzinnung selbst giebt Bourbouze keine besonderen Vorsichtsmassregeln an.

4. Recht zufriedenstellende Resultate soll ferner ein Lot geben von der Zusammensetzung:

11. Type: 5 Teile Zink, 2 Teile Zinn, 1 Teil Blei.

5. Wir haben in dem Abschnitte, der über leichte Legierungen handelt, einige Rezepte für die Darstellung von Lotmetallen aufgenommen, die wir hier wiederholen wollen.

Für Nickel-Zinn-Aluminiumlegierungen verwendet man

12. Type: 4 Teile Silber, 8 Teile Zink, 5 Teile Zinn (weiches Lot),

und 13. „ 5 „ „ 8 „ „ 5 „ „ (hartes Lot),

für Partinium

14. Type: 60 Teile Zink, 30 Teile Zinn, 4 Teile Nickel, 4 Teile Kupfer, geschmolzen mit 2 Teilen Kaliumarseniat.

6. Charpentier-Page bringt zwei Sorten Lotmetalle in den Handel,

15. Type: 48 Teile Zinn, 27 Teile Zink, 23 Teile Blei, 2,25 Teile Aluminium,

16. „ 40 Teile Zinn, 100 Teile Zink, 20 Teile Blei

und giebt für deren Behandlung folgende Vorschriften: Die Stücke werden mit Pottasche dekapiert und poliert, um die Oberflächen vollkommen blank und entfettet zu erhalten, der Lötkolben wird mit der Feile gereinigt und mit Salmiak bestrichen; ist er verzinnt, so genügt ein einfaches Abfeilen. Die Lötstellen dürfen weder mit Scheidewasser noch sonst

mit irgend einem Reagenz befeuchtet werden; sie werden mit einer der oben genannten Legierungen zunächst verzinnt, aneinandergefügt, und dann mit dem Löteisen wie gewöhnlich verlötet. Sind die Flächen einmal mit dem Charpentier-Page-Metall verzinnt, so haftet auch gewöhnliches Zinnlot ganz gut. Charpentier-Page hat nach seiner Methode selbst Rohre von beträchtlicher Länge verlötet.

7. Novel (Genf) stellt sehr widerstandsfähige Lotmetalle her, deren Zusammensetzung und Herstellung von dem Erfinder jedoch geheim gehalten werden. Bemerkenswert ist, dass von vier Proben, die im „conservatoire des arts et métiers" auf Zugfestigkeit geprüft wurden, drei nicht an der Lötstelle rissen.

8. Wagner empfiehlt folgende Zusammensetzung:

17. Type: 100 Teile Zinn, 165 Teile Blei, 9 Teile Zink.

9. Nach Lejcal giebt folgende Legierung gute Resultate:

18. Type: 2 Teile Zinn, 5 Teile Zink, 1 Teil Blei.

10. J. Richards hat im „Journal of the Franklin Institute" (1896) folgende Angaben veröffentlicht:

19. Type: 1 Teil Aluminium, 1 Teil Phosphor-Zinn (zehnprozentig), 8 Teile Zink, 32 Teile Kalk.

20. „ 2,38 Teile Aluminium, 78,34 Teile Zinn, 19,04 Teile Zink, 0,24 Teile Phosphor.

21. „ 2,38 Teile Aluminium, 71,12 Teile Zinn, 26,19 Teile Zink, 0,24 Teile Phosphor.

Richards hat beobachtet, dass sich im Momente der Verflüssigung dieser Legierungen eine leicht schmelzbare Verbindung von der Zusammensetzung 4 Teile Zinn und 3 Teile Zink abscheidet, die dauerhafter zu sein scheint und besser lötet.

11. P. d'Arlatan hat in der „Chronique Industrielle" vom 15. Dezember 1900 eine Anzahl von patentierten Vorschriften für die Darstellung von Lotmetallen veröffentlicht. Zunächst jene, die von S. Tailor in Birmingham vorgeschlagen wurde.

22. Type: 4 Teile Aluminium, 12 Teile Silber, 4 Teile Kupfer, 8 Teile Zink, 12 Teile Blei oder Kadmium, 60 Teile Zinn.

In einem Graphittiegel wird Silber geschmolzen und hierauf successive die anderen Metalle in der genannten Reihenfolge unter fortgesetztem Mischen mittels eines Stahlrührers zugesetzt.

23. Type: 30 Teile Zinn, 50 Teile Kadmium.

Dieses Lot, das von teigiger Beschaffenheit ist, wird auf den vorgewärmten Aluminiumgegenstand mittels eines Asbestpfropfens durch Reiben aufgetragen und hierauf die Lötung vorgenommen. Ganz analog sind

auch Legierungen aus Zinn-Zink und aus Zinn-Zink-Kadmium (engl. Patent Nr. 8406) zu behandeln. Ist ein Lötrohr zur Hand, so kann auch gewöhnliches Lotmetall zur Anwendung kommen, mit Chlorsilber als Flussmittel. Auch für sich allein kann Chlorsilber Verwendung finden, wenn man es in Pulverform auf die zu lötenden, wohldekapierten Flächen aufträgt und die Lötung wie gewöhnlich vornimmt.

Weiterhin wird in der genannten Publikation vorgeschlagen, das Aluminium zunächst mit einer Legierung von der Zusammensetzung:

24. Type: 1 Teil Aluminium, 5 Teile Zinn

zu verzinnen und hierauf mit derselben Mischung zu verlöten.

12. Veveys „Science Pratique“ empfiehlt:

25. Type: 45 Teile Aluminium, 70 Teile Zink, 15 Teile Kupfer.

13. L. G. Delamothe, Chemiker in New-York, stellt der „Nature“ zufolge ein Metall her, das

26. Type: 160 Teile Zinn, 40 Teile Zink, 10 Teile Britannia, 10 Teile Silber

enthält, wobei man unter Britannia eine Legierung versteht, die 100 Teile Zinn, 8 Teile Antimon und 2 Teile Kupfer enthält. Unmittelbar vor dem Gusse wird der Tiegel aus dem Feuer entfernt und unter fortwährendem Umrühren mittels eines Eisenstabes 1 g Phosphor zugesetzt, bis zu dessen vollständiger Verbrennung. Hierauf wird die Legierung in Stäbe gegossen, mit denen die zu verlötenden Teile verzinnt werden; die Lötung selbst kann entweder mit derselben Legierung oder mit gewöhnlichem Lote mit Hilfe eines Lötrohres oder Löteisens vorgenommen werden. Die Flächen sind vorher mit in Stearin gelöstem Harze gut zu entfetten und mit einer Bürste abzureiben.

14. Professor C. D. Thiving vom Knox College empfiehlt eine Legierung aus Zinn, Zink und Wismut, die sehr niedrig schmilzt und daher mit dem Lötkolben bequem behandelt werden kann. Sie wird weder durch Wasser noch durch feuchte Luft angegriffen und steht an mechanischer Widerstandsfähigkeit dem Aluminium kaum nach.

15. Gaston Tissandier weist in seinen „Recettes et Procédés utiles“ darauf hin, dass, sofern die beiden Metalle zuvor auf galvanischem oder sonst einem Wege verkupfert werden, die Lötung auch mit den gewöhnlichen Mitteln leicht bewerkstelligt werden kann, nur muss man sorgfältig verhüten, dass der Kupferüberzug schmilzt oder sich abtrennt. Bezüglich der Verkupferung bemerkt Tissandier, dass man dort, wo es unthunlich ist, die zu lötenden Teile direkt in ein Kupferbad zu tauchen, auch durch Verwendung von mit Kupfersulfat getränktem Fliesspapier

sehr gute Resultate erzielen kann. Sobald die Berührung des Papiers mit der betreffenden Fläche und einem Stück Kupfer hergestellt ist, verbindet man mit letzterem den positiven, mit dem Aluminiumgegenstand den negativen Pol einer Batterie und erhält nach kurzer Zeit auf der zu lötenden Fläche einen festhaftenden Kupferüberzug. Auch eine Mischung von Harz, Talg, neutralem Zinkchlorid und Quecksilbersublimat soll recht gute Dienste leisten; gelötet wird zweckmässig mit einer Legierung von der Zusammensetzung:

27. Type: 52 Teile Kupfer, 46 Teile Zink, 2 Teile Zinn, mit Borax als Flussmittel.

16. In seinem „Recueil de procédés modernes“ giebt Marcel Bourdais mehr als zwölf verschiedene Lötverfahren für Aluminiumbronze und Aluminium, von denen wir die wichtigsten hier anführen wollen. Auch nach seiner Vorschrift sollen die Metalle zunächst mit Zinn-Aluminium verzinnt werden.

	Aluminium	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Nickel
28. Type:	30	20	50	—	—	—
29. „	—	—	—	95	5	—
30. „	—	—	—	97,5	—	25
31. „	9	6	85	—	—	—
32. „	20	15	65	—	—	—
33. „	—	—	5	95	—	—
34. „	12	8	80	—	—	—
35. „	6	4	90	—	—	—
36. „	75	—	—	25	—	—

17. Von Delécluse stammt eine sehr interessante Arbeit über die Lötprozesse für Aluminium und über die Methoden, dem Metalle seine Dehnbarkeit bei seinen verschiedenen Bearbeitungen zu erhalten.

18. Ludovic Olivers erwärmt das Aluminium mit Hilfe einer erhitzten Gusseisenplatte auf eine Temperatur von 230—250°, reibt die betreffenden Stellen mit einem Lote, dessen Zusammensetzung er nicht angiebt, gut ein, und sorgt mittels einer Metallbürste für dessen gleichmässige Verteilung, wobei dasselbe schmilzt und sich an die Flächen gut anlegt. Um die letzten Spuren Oxyd zu entfernen, werden die Lötstellen schliesslich noch sorgfältig abgerieben, die beiden Flächen aneinander gefügt, und die Lötung in gewöhnlicher Weise mit dem Löteisen beendet.

19. Otto Nicolaï verwendet ein Zink-Zinnlot oder sonst eine für diese Zwecke gebräuchliche Legierung und erreicht haftende Verbindung dadurch, dass er die Lötstellen mit gepulvertem Kadmiumchlorid oder Kadmiumjodid bedeckt.

20. In einem sehr eingehenden Vortrage, den W. S. Bates in der Sitzung der „American chemical society" zu Chicago am 18. März 1898 gehalten hat, empfiehlt dieser die Legierung:

37. Type: 70 Teile Aluminium, 30 Teile Zinn,

die eine sehr sichere Bindung herbeiführen würde, wenn sie nicht mit der Zeit einer molekularen Umlagerung unterläge, durch die ihre Festigkeit leidet.

Die Legierung

38. Type: 81 Teile Aluminium, 19 Teile Kupfer

schmilzt allerdings schwerer als die vorhergehende, ist jedoch keiner molekularen Veränderung unterworfen, und giebt gleichfalls gute Bindung.

Die besten Resultate hat Bates mit einer ternären Legierung erhalten, von der Zusammensetzung:

39. Type: 70 Teile Aluminium, 20 Teile Zinn, 10 Teile Kupfer oder Silber.

Die Mengenverhältnisse dieser Metalle können zwischen weiten Grenzen schwanken, doch ist die angegebene Zusammensetzung die beste. Diese Legierungen löten vorzüglich und sehr fest. Einzelne unter ihnen zeigten nach Verlauf eines Jahres keine wie immer geartete Veränderung, andere, die monatelang versuchsweise in Wasser gelegen waren, bewiesen sich als vollkommen widerstandsfähig, ohne irgend ein Anzeichen eines galvanischen Angriffes.

Als Flussmittel verwendet Bates für weiches Lot, das sich bei relativ niedriger Temperatur bearbeiten lässt, Zinkchlorid, Stearin, Seife, Zucker, Quecksilberchlorid und gewisse Jodide; für hartes Lot, das nur bei höherer Temperatur schmilzt, Borax, Alkalifluoride, Lithiumchlorid.

21. Grant Hammond in San Francisco schlägt als Flussmittel eine Mischung von Jod, Zinn- und Quecksilberjodid und eines Kohlenwasserstoffes aus der Reihe des Vaselins vor, A. Gooch ein Gemisch von Fluornatrium, Fluoraluminium und Aluminium-Natriumchlorid, dann ferner ein Gemenge von Fluoraluminium, Fluornatrium und Zinkchlorid.

Grant Hammond giebt schliesslich dem Lotmetall:

40. Type: 100 Teile Zinn, 20 Teile Silber, 10 Teile Zink, 1 bis 6 Teile Aluminium,

vor anderen ähnlichen Zusammensetzungen den Vorzug.

Zweites Verfahren: Autogene Lötung.

Die Lötung ohne Zuhilfenahme eines fremden Metalles oder einer Legierung begegnet bei Aluminium grossen Schwierigkeiten.

1. Spring hat gezeigt, dass zwei sorgfältig bearbeitete Aluminiumstücke, wenn sie aneinandergepresst und auf 420° erhitzt werden, nach Verlauf von etwa acht Stunden Merkmale einer Verschmelzung erkennen lassen. Spannt man eines der Stücke in einen Schraubstock ein, so lässt sich das andere bearbeiten, ohne abzubrechen.

2. Von Bourgoin stammt eine Anzahl von Lötverfahren, die zum Teil in die Gruppe der Zinnlotprozesse gehören, zum Teil auch in die Reihe der autogenen Verfahren eingeordnet werden können. Der Vollständigkeit halber sei auf dieselben verwiesen.

3. Der Firma Haereus in Hanau a. M. verdanken wir die folgende Methode. Man bringt die in einer Ausdehnung von 5—10 mm wohl gereinigten Oberflächen der beiden Stücke, die verbunden werden sollen, vollkommen blank zur gegenseitigen Berührung; nun wird das Metall mit einem Lötrohre solange erhitzt, bis es eine ganz bestimmte Konsistenz annimmt. Ist die betreffende Temperatur erreicht, so hält man sie weiterhin konstant und bearbeitet unterdessen die beiden Stücke, die gegenseitig aneinander gedrückt werden, in geeigneter Weise solange mit dem Hammer, bis sie vollkommen ineinander verschmelzen. Nach dem Abkühlen ist die Bindung so fest, dass sie weder durch plötzliche Erschütterungen, noch durch Temperaturänderungen gelockert wird.

Galvanische Bearbeitung des Aluminiums.

Trotz der grossen Zahl von Versuchen auf dem Gebiete der galvanischen Aluminiumbehandlung ist man bis heute zu einer sicheren Methode der Verkupferung, Vernickelung, Vergoldung und Versilberung des Aluminiums noch nicht gelangt.

Verkupferung. In einer ausführlichen Arbeit weist Margot darauf hin, dass der wesentlichste Kunstgriff, festhaftende Kupferniederschläge auf Aluminium zu erhalten, darin liegt, das Metall von der Oxydschicht, von der es schon an und für sich bedeckt ist und die sich dann weiterhin im Kupferbade selbst bildet, zu befreien. Zu diesem Behufe lässt sich der folgende Weg einschlagen.

1. Entfettung des Aluminiums mit Hilfe von Alkalikarbonat, um so die Oberfläche rauh und poröse zu erhalten.

2. Das Metall wird in fliessendem Wasser gründlich gewaschen, dann in eine warme Lösung etwa 5%iger Salzsäure getaucht und hierauf mit reinem Wasser abgespült.

3. Die Platten werden in eine mässig konzentrierte, schwach angesäuerte Kupfervitriollösung eingesenkt, solange, bis sich ein gleichmässiger Überzug gebildet hat.

4. Sie werden hierauf neuerlich gut gewaschen, bis die letzten Spuren Chlor entfernt sind, und kommen schliesslich

5. in das galvanische Bad, wo die Verkupferung mittels elektrischen Stromes von statten geht.

Die „Société électrometallurgique française" bedient sich zur Verkupferung des Aluminiums mit Erfolg eines Verfahrens, das dem eben beschriebenen ganz analog ist, nur mit dem Unterschiede, dass bei der Verkupferung durch blosses Eintauchen das Kupfersulfat durch eine schwach saure Kupferchloridlösung ersetzt ist.

Vergoldung und Versilberung. Man kann sagen, dass seit den ersten Versuchen in dieser Richtung ein wesentlicher Fortschritt nicht zu verzeichnen ist. Recht gute Resultate giebt das Verfahren von Lejcal, vorausgesetzt, dass nur dünne Metallüberzüge verlangt werden. Die zu versilbernden Gegenstände werden auf etwa 300° erwärmt und mit einem mit Zinnchlorid bestäubten Pfropfen eingerieben; auf diese Weise entsteht eine Schicht von anhaftendem Zinn, auf welche sich das Silber gut und glatt niederschlägt.

Auch die Gold- und Silberbäder der Société Vienne frères sollen sich recht gut bewährt haben. Die „Lumière électrique"[1]) berichtet hierüber wie folgt: Die Stücke, deren Versilberung gewünscht wird, werden zunächst mit Scheidewasser oder mit Salpetersäure dekapiert und hierauf auf 70—80° erwärmt. An Stelle der Salpetersäure können auch andere ähnlich wirkende Reagentien treten, doch ist Salpetersäure am zweckmässigsten und praktischesten. Nachdem die Stücke schliesslich noch in bekannter Weise mit feinem Bimsstein gereinigt worden, werden sie in die auf ca. 20—35° angewärmten Bäder von folgender Zusammensetzung eingesenkt:

Silberbad: 30 Teile Silber, 60 Teile Cyankalium, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Goldbad: 7 Teile Gold, 49 Teile schwefligsaures Natron, 23 Teile Cyankalium, 23 Teile Natriumphosphat, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Von Margot und Minet stammt der Vorschlag, das Aluminium vorerst nach der oben angegebenen Methode Margots mit einer dünnen, festhaftenden Schicht von Kupfer zu überziehen und erst das so vorbereitete Metall zu versilbern oder zu vergolden; auf diese Art lässt sich das Aluminium auch vernickeln und überhaupt mit jedem Metall überziehen, das auf Kupfer einen haftenden Niederschlag bildet.

1) „Lumière électrique" vom 11. Juli 1891.

Aber auch direkt müsste sich das Aluminium — meiner Meinung nach — bei einiger Vorsicht auf folgendem Wege versilbern lassen.

Dass die unmittelbare Versilberung des Aluminiums bisher kaum gelang, dürfte darin seinen Grund haben, dass man gewöhnlich mit neutralen oder alkalischen Bädern arbeitete. Unter diesen Bedingungen hat das Metall das Bestreben, sich mit einer Oxydhaut zu bedecken, die sich nicht wieder auflöst und so das Anhaften des Silberspiegels verhindert. Würde man hingegen die betreffenden Stücke so vorbereiten und dekapieren, wie es Margot für die Verkupferung angiebt, und würde man als Badflüssigkeit eine mit Flusssäure schwach angesäuerte Lösung von Natrium-Silberdoppelfluorid anwenden, so käme man sicherlich zu sehr günstigen Ergebnissen.

Auf Grund dieser Erwägungen empfiehlt es sich, folgenden Weg einzuhalten. Die Aluminiumgegenstände werden, um die Oberfläche rauh und porös zu gestalten, vor allem mit einer verdünnten, warmen Lösung von Alkalikarbonat entfettet, hierauf gründlich gewaschen, in eine warme Lösung von Flusssäure getaucht und dann erst in das Fluorsilberbad eingehängt; etwa entstandene Thonerde wird von der Flusssäure alsbald gelöst. Unter diesen Umständen erhält man bei Stromdurchgang einen sehr glatten und gleichmässigen Silberüberzug. Hat der betreffende Gegenstand solche Dimensionen, dass er sich schwer dekapieren liesse, so genügt es, ihn im Silberbad für einige Sekunden als Anode zu schalten, indem dann das sich ausscheidende Fluor die Dekapierung besorgt. Nach kurzer Zeit ändert man die Stromrichtung, worauf die Versilberung beginnt.

Eine allgemeine Vorschrift, um **Metallüberzüge verschiedener Art** zu erhalten, besteht nach Golting darin, dass man das Aluminium in die betreffende Metallsalzlösung taucht und es dabei mit einem derart gewählten Metalle in Kontakt hält, dass die entstehende Kombination eine galvanische Kette bildet, in der das Aluminium negativer Pol ist.

Ein anderes Verfahren hat Weigner angegeben; Aluminium wird in einem Bade, das saures Kupferacetat, Eisenoxyd, Schwefel und Aluminiumchlorid enthält, der Beize unterworfen, hierauf mit einer Messingbürste abgerieben, wodurch sich ein Metallüberzug bildet, der die Fettschicht entfernt, die Poren verstopft und die Oberfläche ebnet, dann mit reinem Wasser gut gewaschen und schliesslich in die Elektrolysierzelle gesenkt. Die Methode soll sehr widerstandsfähige und haftende Überzüge geben.

Nach Lenseigne und Leblanc werden die zu galvanisierenden Aluminiumgegenstände in verdünnter Natron- oder Kalilauge oder in Salzsäure (1:10) dekapiert, hierauf gründlich in Wasser abgebürset, und

gelangen so behandelt, je nach der Art des gewünschten Überzuges, in eines der folgenden Bäder:

Goldbad: 40 Teile Goldchlorid, 40 Teile Cyankalium, 40 Teile Natriumphosphat, 2000 Teile destilliertes Wasser.

Silberbad: 20 Teile Silbernitrat, 40 Teile Cyankalium, 40 Teile Natriumphosphat, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Kupferbad: 300 Teile Cyankupfer, 450 Teile Cyankalium, 450 Teile Natriumphosphat, 8000 Teile destilliertes Wasser.

Nickelbad: 70 Teile Nickelchlorid, 70 Teile Natriumphosphat, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Die Temperatur dieser Bäder soll 60—70^0 betragen und während der ganzen Operation konstant gehalten werden; als Anode wählt man passend das Metall, dessen Salz im Elektrolyten gelöst ist.

D. Verwendungsarten des Aluminiums.

Das Aluminium hat sowohl im reinen Zustande als auch legiert mannigfachste Anwendung gefunden, nicht nur im Handel und im Kleingewerbe, sondern auch in der Grossindustrie, in der Chemie und Metallurgie.

a) Das Aluminium im Handel und Kleingewerbe.

Hierher gehören eine grosse Zahl von Gebrauchs- und Luxusgegenständen, wie Schlüssel, Visitkarten, Fingerhüte, Bürsten, Kämme, Brieftaschen, Zigarren- und Zigarettentaschen u. s. w., für die das Aluminium seiner Leichtigkeit halber sehr geschätzt ist; das Aluminium dient ferner zur Fabrikation von Operngläsern, Brillen, Messern, Uhren, Schmuckgegenständen, dann zu Küchen- und Haushaltungsgeräten, Tassen, Schüsseln, Rechauds, Theemaschinen, zu Feldausrüstungsgeräten u. s. w. Für Gegenstände von kleiner oder mittlerer Dimension, bei denen keine besondere Festigkeit verlangt wird, macht unser Metall schon heute dem Kupfer, Nickel, Neusilber und Messing erfolgreich Konkurrenz, da es bei gleichem Volum billiger zu stehen kommt. Aber auch

b) in der Grossindustrie

hat sich das Aluminium ein weites Anwendungsgebiet errungen. Hier ist vor allem der Aluminiumguss zu nennen, von dessen Wichtigkeit und Bedeutung uns die letzte Pariser Weltaustellung (1900) ein anschauliches Bild zu geben vermochte. Maxime Corbin, der Erfinder einer sehr widerstandsfähigen Aluminiumlegierung, hatte eine nicht zerlegbare Gebirgslafette ausgestellt, die nur 78 kg wog, während die derzeit von der französischen Armee angenommene 285 kg schwer ist; von dem-

selben Aussteller stammte ein Modell zu eine Grundplatte für eine 80pferdige Dynamomaschine; das Gewicht derselben betrug 185 kg, während die gleiche Konstruktion in Stahl 380 kg wiegen würde. Übrigens hat Corbin bereits 150 Stück derartiger Maschinenteile für elektrische Wagen geliefert.

Partin erhielt mit seinem Partinium Aluminiumgussstücke, die eine Festigkeit von 18—20 kg pro mm² zeigten. Einzelne derartige Maschinenteile haben auf der Ausstellung in Fachkreisen lebhaftes Interesse erweckt, vor allem ein Gestell für eine 50pferdige Dampfmaschine, mit einem Gewicht von nur 75 kg. Der Guss dieses grossen Stückes von über 1 Cubikmeter Inhalt war vollkommen gelungen, er zeigte weder Blasen noch sonstige Fehler, wie sie ja nicht selten bei Gussarbeit vorzukommen pflegen.

Selbstverständlich hat auch das Automobil und das Zweirad den Legierungen des Aluminiums und besonders dem Partinium ein neues Anwendungsgebiet eröffnet; auch hierin hat die letzte Weltausstellung ein recht anschauliches Bild gegeben, indem sie uns eine grosse Zahl von Automobilbestandteilen vorführte, so Geschwindigkeitsregulatoren, Rollen, Friktionsräder und grössere und kleinere Modelle aller Art.

In hohem Masse wurde die Aufmerksamkeit der Besucher durch eine Aluminiumglocke gefesselt, die bei 70 cm Höhe und bei 50 cm grösster Breite ungefähr 15 kg wog und, angeschlagen, einen Ton gab, der sich von dem einer Bronzeglocke nicht unterschied. Von den übrigen Ausstellungsobjekten Partins seien erwähnt: ein Anker, der bei mehreren Ballonfahrten der Herren Hervieu, Mallet, Gilbert und Taviclé in Verwendung stand und sich speziell bei einer der so stürmischen Fahrten Hervieus in Russland gut bewährte, eine Säule mit Kapitäl, die eine Vorstellung gab von der Brauchbarkeit des Aluminiums für ornamentalen Schmuck, eine ziselierte Tasse, die altem Silber täuschend ähnlich sah, eine Statuette, ein Aschenbecher, eine Psyche, ein schön gearbeiteter Handspiegel, ein Waschbecken, ein Wasserkrug u. s. w.

Die Bedeutung, die dem Aluminium als Material für Leitungsdrähte zukommt, haben wir schon oben hervorgehoben; es wiegt und kostet bei gleicher Leitfähigkeit weniger als Kupfer. Auch zu Röhren lässt sich das Aluminium verarbeiten, und werden dieselben mit Vorliebe zu optischen Instrumenten verwendet; man hat auch versucht, Aluminiumröhren in die Fahrradtechnik einzuführen, indem man den Rahmen aus einer leichten Legierung darstellen wollte, dem man durch guten Guss, Umschmelzung und weitere passende Behandlung grösstmögliche Festigkeit zu geben beabsichtigte, doch glaube ich, dass das Aluminium ebensowenig

wie andere Metalle mit Stahl dort konkurrieren könne, wo es sich gleichzeitig um Leichtigkeit und ausserordentliche Widerstandsfähigkeit handelt.

Gewalztes Aluminium findet hauptsächlich für Schiffkonstruktionen und zu Kriegszwecken vielfache Verwendung. Der erste, der gewalzte Aluminiumplatten von grossen Dimensionen für den Schiffsbau herstellte, war Charpentier-Page, der auch zuerst auf die enormen Vorzüge des Aluminiums für Feldausrüstungsgeräte hinwies und diesbezüglich in Gemeinschaft mit Japy eine grosse Zahl von Typen schuf.

Die zahlreichen mechanischen Versuche, die von Charpentier-Page an Aluminium und an Kupfer-Aluminiumlegierungen angestellt wurden, haben wir schon früher erwähnt. Hier mögen noch einige Versuche folgen, die sich auf eine sehr widerstandsfähige und technisch vorzüglich verwertbare Legierung beziehen.

Harter Draht, 2 mm stark.

Dichte: 2,98.

Elektrische Versuche.

Widerstand pro m	0,01598 Ω
Widerstand pro km Länge und mm² Querschnitt . . .	50,17 Ω
Kupferdraht von denselben Dimensionen, bei 15° C. .	17,4 Ω
Verhältnis d. Leitfähigkeiten	34,6%

Mechanische Versuche.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Länge d. Probestückes mm	105	105	105
Bruchfestigkeit . kg	140	139	137,65
Bruchfestigkeit pro mm² Querschnitt kg	44,57	44,2	43,82
Ausdehnung . . mm	3,5	3,5	2,9
Prozent. Ausdehnung	3,3	3,3	2,7

Die Verwendbarkeit des Aluminiums für Kriegszwecke wurde auf der Weltausstellung durch ein hochinteressantes Objekt demonstriert, nämlich durch eine zerlegbare Brücke aus Aluminium, welche die Sedanwerke im „palais des armées de Terre et de Mer“ ausgestellt hatten. Es ist dies eine tragbare Brücke, die unter der Leitung des Generals Dumont und nach den Plänen des Kommandanten Houdaille konstruiert wurde. Ihre Spannweite beträgt 15 m; sie besteht aus drei Längsbalken, die zusammen 900 kg wiegen, das Gewicht des Brückenbelages beträgt 600 kg, so dass die ganze Brücke 1500 kg wiegt. Ihre Maximalbelastung ist kommissionel zu 9000 kg angegeben worden, d. i. 600 kg pro Längenmeter. Bei dieser Belastung beträgt die Durchbiegung 70 mm, unbelastet 22 mm.

Die Brücke ist stark genug, um einen mit sechs Pferden bespannten Wagen von 2300 kg Gewicht und 40 Mann zu tragen.

Feldausrüstungsgeräte. Nach den Herbstmanövern 1894 wurde dem französischen Kriegsminister über die versuchsweise Einführung

einzeler Aluminiumgeräte als Ausrüstungsgegenstände ausführlich Bericht erstattet. Das Aluminiumkochgeschirr wiegt in den drei verschiedenen Grössentypen 540, resp. 285 und 50 g. Die sogenannte kleine Ausrüstung, für welche dieselben Gegenstände 385, resp. 215 und 40 g wiegen, gab allerdings bei den diesbezüglichen Versuchen minder befriedigende Resultate, denn während die grosse Ausrüstung allen Anforderungen während der Manöver vollkommen entsprach, hatte die letztgenannte bald den Dienst versagt.

Da das Gesamtgewicht des Eisenkochgeschirres, wie es heute noch in der französischen Armee eingeführt ist, 1385 g beträgt, gegenüber 875 g bei Aluminiumverwendung, so erleichtert sich im letzteren Falle das Gepäck des Mannes um nicht weniger als um 510 g. Ausser Frankreich haben auch andere Länder, wie Deutschland, Russland und Österreich, entsprechende Versuche unternommen und teilweise Aluminiumgeräte eingeführt.

Schiffskonstruktionen. Das erste Schiff, bei welchem Aluminium in grösserem Massstabe zur Anwendung kam, war wohl die „Vendenesse“ des Grafen J. de Chabannes La Palice, die, nach den Plänen Victor Guilloux's von Godinot gebaut, im Dezember 1893 zu St. Denis auslief. Während aller seiner Fahrten wurde das Verhalten des Schiffes sorgfältig von Guilloux geprüft, so dass wir wertvolle Beobachtungen besitzen, deren wichtigste im folgenden genannt werden mögen.

Drei Monate nach der Abfahrt wurde das Schiff in Havre einer eingehenden Besichtigung unterzogen und im Innern vollkommen intakt befunden. Aussen waren an einigen Stellen, wo der Anstrich beim Stappellauf oder während der Fahrt Seine abwärts verletzt worden war, die Nietköpfe leicht oxydiert, und zeigten die blanken Teile, abgesehen von einer ziemlich gleichmässigen, übrigens recht geringfügigen Oxydation, die von Thonerdebildung herrührte, einzelne stärkere Beschädigungen. Das Schiff wurde ausgebessert, überstrichen und setzte bald hierauf seine Fahrt fort, um nach Verlauf von etwa zwei Monaten sich auf der Werfte zu Honfleur einer abermaligen Revision zu unterziehen. Guilloux fand diesmal das Fahrzeug in tadellosem Zustande; selbst an jenen Stellen, wo sich Muscheln an den Schiffskörper angesetzt hatten und der Anstrich entfernt war, hatte das Aluminium seinen Glanz unverändert beibehalten. Nur am Deck waren hier und da Anzeichen beginnender Oxydation bemerkbar; allerdings war letzteres nicht gestrichen, sondern nur mit Wachstuch bedeckt, das sich grossenteils losgelöst hatte.

Auch bei einer dritten fachmännischen Begutachtung zeigte sich die „Vendenesse“ im Innern ganz unversehrt, nur dort, wo sich unter

Holzverkleidungen Wasserspülungen befanden, war eine deutliche, jedoch belanglose Einwirkung auf das Metall erkennbar. Das Deck hingegen war in seiner ganzen Ausdehnung mit einer aus Thonerde, Wachstuchresten und Eisenleim bestehenden Schicht bedeckt, die, vorsichtig gesammelt, getrocknet und analysiert, ein Totalgewicht von 8 kg ergab, darunter 5 kg Aluminium. Dies entspricht, auf die ganze Oberfläche des Decks (20 m²) gerechnet, einer Abnützung von 0,1 mm, die bei Anwendung eines Anstriches hätte vermieden werden können, und die übrigens kaum besondere Unzukömmlichkeiten bereiten würde, wenn die Oxydation gleichmässig fortschreiten würde, so dass sich die Haltbarkeit der betreffenden Metallteile im voraus bestimmen liesse. Leider ist letzteres nicht der Fall; während einzelne der genieteten Bleche, aus welchen das Deck bestand, gleichmässig angegriffen waren, zeigten andere ganz unregelmässige Unebenheiten und Vertiefungen; am stärksten war das hinterste Blech beschädigt; auch die Teile in der Nähe einer (kupfernen) Ventilationsvorrichtung hatten sehr gelitten.

Die Stücke, die am meisten oxydiert waren, wurden bis zur vollständigen Entfernung des Thonerdeüberzuges abgefeilt und paarweise in eine Natriumchloridlösung getaucht, um die elektromotorische Kraft der eventuell entstehenden Kette zu messen. Sie betrug 0,05—0,10 Volt und erreichte ihren höchsten Wert, als als Kathode das stärkstoxydierte Blech genommen wurde. Es folgt hieraus, dass zur Herstellung des Decks nicht chemisch ganz identische Bleche verwendet wurden, so dass sich Lokalströme ausbilden konnten, welche die Oxydation hervorriefen. Für Schiffskonstruktionen ist es also eine der wesentlichsten Bedingungen, nur solches Aluminium zu gebrauchen, das durch eine Reihe sorgfältiger Umschmelzungen vollkommen homogen geworden ist.

Wie wichtig dieses Erfordernis ist, ersieht man daraus, dass das Torpedo „La Foudre“, welches die französische Regierung kurz nach den Probefahrten der „Vendenesse“ von dem Engländer Yarrow bauen liess, bald zu Grunde ging, da auf ausschliessliche Verwendung homogenen Metalles nicht genug Bedacht genommen wurde.

Von weiteren Aluminiumschiffen seien erwähnt:

Die zerlegbaren Fahrzeuge Lefebvre's (gebaut in Gemeinschaft mit Guilloux), die in den letzten Jahren nach den afrikanischen Gewässern entsendet wurden und sich dort gut bewährten. Ein Modell war in der Weltausstellung 1900 zu sehen. Die zerlegbare „Etienne“ (10 Tonnen), mit einem Totalgewicht von 1050 kg, gebaut im Jahre 1893, restauriert von Oberst Marchand nach dreijähriger Fahrt am Kongo. Auf diesem Schiffe hat Kommandant Baratier ganz Bakr-el-Ghazal erforscht und machte Marchand die Fahrt nach Fachoda (10. Juli 1898). Be-

gleitet wurde diese Expedition von den beiden Schiffen „Commandant Besançon“ (8 Tonnen; 400 kg schwer) und „Jules Davoust“, die beide im Jahre 1893 gebaut wurden.

Die Fahrzeuge „Crampel“, „Lauzière“ und „Pleigneur“ (13 Tonnen) befanden sich noch im Jahre 1900 auf den Gewässern des Kongo, während „Grall“, „Livrell“, „Pronci“ und „Jansaric“ (50 Tonnen; gebaut 1894) derzeit den Niger befahren.

Das Material für diese Schiffskonstruktionen, die Aluminiumplatten, lieferten grossenteils die Fabriken von Charpentier-Page und die Sedanwerke, unter der Direktion Dreyfus', Pariser Repräsentanten der „Société Electro-métallurgique Française“. — Einzelne Vergnügungsyachten wurden auch in Deutschland und in der Schweiz gebaut. Escher Wyss & Comp. in Zürich haben auf der Weltausstellung ein Schiff mit zweipferdigem Petroleummotor ausgestellt, das 400 kg wog und 5—6 Knoten zurückzulegen vermochte; ferner ein kleines Fahrzeug für 4 Personen mit nur 48 kg Gewicht.

Von Rennschiffen seien erwähnt: die „Luna“ des Herrn Arons (5 Tonnen) und der „Alumin“ des Herrn Huldschinski (10 Tonnen), beide in Berlin. In aller Erinnerung ist wohl noch der Wettlauf der „Coupe America“ im Jahre 1895, an dem sich von amerikanischer Seite der „Defender“ und von englischer Seite der „Vigilant“ beteiligten. Letzterer war mit Platten aus Bronze Tubin, ersterer mit Platten von Bronze-Aluminium ausgelegt.

Dass Aluminium auch in der Aeronautik gute Dienste leistet, wurde schon oben erwähnt; es dient hier hauptsächlich zur Herstellung des Ballonskeletts und hat sich in dieser Hinsicht vorteilhaft bewährt, indem diese innere Versteifung den Ballon gegen Sturm und sonstige Unfälle bedeutend widerstandsfähiger und verlässlicher macht. Der russische Ingenieur Tschernouchouko hat einen derartigen Ballon gebaut, der bei 4800 kg Gewicht 100 Mann und eine Tonne Gepäck aufzunehmen vermochte.

c) Aluminium in der Chemie und Metallurgie.

Das Aluminium findet als Reduktionsmittel bei der Schmelze von Gusseisen, bei der Raffination von Stahl, bei der Darstellung gewisser Metalle, in der sogenannten Aluminothermie, ferner zur Phosphorgewinnung und in der Photochemie weitgehende Anwendung.

Phosphordarstellung. Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Möglichkeit, Aluminium zu löten, machte Prof. Rossel in Bern die Beobachtung, dass Phosphate durch Aluminium reduziert werden. Als

Rossel nämlich in einem Porzellantiegel ein Gemenge von dünnblättrigem Aluminium und phosphorhältigen Substanzen (Phosphaten) erhitzte, beobachtete er, dass aus dem Schmelzflusse kleine Flammen zeitweise aufzuckten. Er wiederholte den Versuch in einer geschlossenen Röhre, um die Oxydation der abziehenden Dämpfe zu vermeiden, und konnte so leicht im Reaktionsprodukte Phosphor nachweisen, und zwar in einer Ausbeute von etwa 30% des Ausgangsmaterials. Um alle Phosphorsäure zu Phosphor zu reduzieren, musste der Mischung von Aluminium und Phosphaten (oder besser Metaphosphaten) Kieselerde zugesetzt werden.

In der **Photochemie** kann das Aluminium nach zwei Richtungen verwertet werden. Nach dem Vorschlage des französischen Chemikers Clemmon soll Gold und Silber aus den unbrauchbar gewordenen photographischen Bädern auf die Weise gefällt werden, dass in die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung eine Aluminiumplatte eingetaucht wird; alsbald scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung Gold ab; Silber fällt als Chlorid.

Ein zweiter Vorschlag rührt von Prof. Glusmaff her. Dieser will Aluminium als Beleuchtungsquelle für photographische Aufnahmen im Dunkeln an Stelle von Magnesium setzen und giebt folgende Rezepte an:

1. 21,7 Teile gepulvertes Aluminium, 13,8 Teile Schwefelantimon, 64,5 Teile Kaliumchlorat.

Die Verbrennung dieser Mischung währt nur $^1/_{17}$ Sekunde.

2. 30 Teile gepulvertes Aluminium, 70 Teile Kaliumchlorat.

Dieses Gemenge verglimmt innerhalb $^1/_5$ Sekunde.

In anderer Weise wirkt das Aluminium chemisch als **Reduktionsmittel bei der Raffination von Gusseisen, Stahl und anderer Metalle.** Die Oxydbildung, die beim Schmelzen mancher Metalle an der Luft eintritt, wird bei Zusatz von Aluminium durch dessen reduzierende Eigenschaften verhindert, gewisse in den Metallen vorhandene Verunreinigungen werden gleichfalls reduziert, so dass ein blasenfreier Guss erzielt wird, der infolge der Elimination etwa eingeschlossener Oxyde weder brüchig noch spröde ist. Nach Langley soll je nach der Natur des zu raffinierenden Metalles Aluminium in folgenden Mengen zugesetzt werden:

0,016—0,030% Al bei Martinstahl mit 0,5% C.,
0,020—0,050% Al bei Bessemerstahl mit 0,5% C.,
0,011—0,025% Al bei Bessemerstahl mit mehr als 0,5% C.

Die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft raffiniert

Stahl	mit	0,004—0,025% Aluminium,
weichen Stahl	„	0,01 —0,1 % „
Gusseisen	„	0,2% Aluminium,

Kupfer	mit	0,1 —0,25 %	Aluminium,
Messing	„	0,1 —0,50 %	„
Nickel	„	0,027—0,09 %	„

Foucau ist der Ansicht, dass man in der Metallurgie des Eisens die Darstellung kohlenstoffhältigen Ferrosiliciums wird ganz vermeiden und die Anwendung von Ferromangan wird wesentlich einschränken können, indem das Aluminium berufen sei, ersteres vollkommen und letzteres in allen jenen Fällen zu ersetzen, wo es sich nicht gerade um die Entfernung von Schwefel handelt. Bei Nickelstahl findet das Aluminium gleichfalls vorteilhaft Verwendung, indem es dessen Guss wesentlich erleichtert. Abgesehen vom Eisen erhält man auch bei anderen Metallen mit Hilfe des Aluminiums sehr reine und gleichmässige Güsse, die sich in Kälte und Wärme gleich gut bewähren.

Keep, Ingenieur der amerikanischen Gesellschaft „The Michigan Store", hat in Gemeinschaft mit Malbery und Vorce den Einfluss des Aluminiums auf geschmolzenes Eisen sehr sorgfältig untersucht, und hat nachweisen können, dass Aluminium den chemisch gebundenen und den gelösten Kohlenstoff in Graphit verwandelt und ihn eigentümlicherweise hindert, sich in den Blasen anzuhäufen, vielmehr dessen gleichmässige Verteilung in der ganzen Masse im Momente des Abkühlens bewirkt.

Den Einfluss wechselnder Mengen Aluminium speziell auf weisses Gusseisen giebt folgende Tabelle wieder:

Bei Zusatz	von	0 %	Aluminium	Bruch	weiss,
„	„	„ 0,25 %	„	„	grauweiss,
„	„	„ 0,50 %	„	„	glänzendgrau,
„	„	„ 0,75 %	„	„	grau,
„	„	„ 1,00 %	„	„	dunkelgrau.

0,25 % Aluminium sollen nach Keep hinsichtlich der Beschaffenheit der Bruchflächen 0,62 % Silicium äquivalent sein.

Den Einfluss von Aluminium auf Eisencarbid hat T. W. Hogg sorgfältig studiert. Er weist zunächst darauf hin, dass in diesen Carbiden so viele fremde Bestandteile enthalten sind und in so verschiedenen Mengenverhältnissen, dass es ungemein schwierig ist, die Rolle jedes einzelnen von ihnen in den verschiedenen Modifikationen des der Einwirkung von Aluminium unterworfenen Kohlenstoffeisens exakt zu bestimmen. Die Schwierigkeit einer solchen Untersuchung wird noch grösser, wenn man auch den Einfluss beachtet, den gewisse spezielle Umstände, so die Schwankungen in der Schmelztemperatur und in der Erstarrungsgeschwindigkeit des Gusseisens, erfahrungsgemäss ausüben.

Ein anderer Umstand, der gleichfalls wesentlich ist für die Leichtigkeit, mit der der Kohlenstoff aus dem gebundenen in den graphitartigen Zustand übergeht, ist der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff überhaupt. In dieser Hinsicht kann das Eisen gewissermassen mit einer mehr oder minder gesättigten Salzlösung verglichen werden. — T. W. Hogg hat zahlreiche Versuche angestellt, die geeignet sind, in diesem noch wenig erforschten Gebiete einiges Licht zu verbreiten. So fand er, dass Zusatz von 1 % Aluminium den gebundenen Kohlenstoff wesentlich modifiziert, indem er ihn in Graphit verwandelt. Bei Zusatz von mehr Aluminium zeigt der Kohlenstoff das Bestreben, wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückzukehren, bei Gegenwart von 12 % Aluminium hat er letzteren zum allergrössten Teile wieder erlangt.

In einer im September 1891 erschienenen Arbeit, die von der Bedeutung des Aluminiums für die Stahlraffination handelt, kommt Le Verrier, Professor am „Conservatoire des Arts et des Métiers", zu folgenden Ergebnissen:

1. Aluminium ist ein energisches Reduktionsmittel, und obwohl es direkt schwer zu oxydieren ist, reduziert es in der Hitze fast alle Metalloxyde.

2. Aluminium macht weichen Stahl im geschmolzenen Zustande leicht flüssig.

3. Aluminium verhindert besser als jeder andere Zusatz die Entstehung von Blasen.

Aluminium als Reduktionsmittel zur Darstellung von Metallen und Legierungen. Wir haben schon oben (Seite 101) ein Beispiel gegeben für die Gewinnung einer Legierung (Chrom-Aluminium) durch Reduktion des betreffenden Salzes mittels Aluminiums nach Wöhler, und Wöhler war es ja auch, der überhaupt zuallererst Metalle als Reduktionsmittel in der Pyrochemie verwendete.

Über denselben Gegenstand hat Charles Combes eine sehr interessante Arbeit veröffentlicht, die er am 25. Juni 1896 der „Académie des sciences" vorlegte. Es gelang ihm, folgende Legierungen darzustellen:

Nickel-Aluminium, mit 20 % Nickel. Aluminium wird auf Nickelsulfit (NiS) einwirken gelassen; die Reaktion geht stürmisch unter Aufbrausen vor sich.

Mangan-Aluminium. Wasserfreies Manganchlorid wird in geschmolzenes Aluminium eingetragen; es bildet sich Aluminiumchlorid, das sich schnell verflüchtigt und in einem Kondensationsapparate aufgefangen werden kann, und eine 4 % Mangan enthaltende Legierung mit dem Spiegeleisen ähnlichen, krystallinischen Bruche.

Chrom-Aluminium. Aluminium und Chromchlorid geben unter heftigem Aufschäumen die schon seiner Zeit von Wöhler gefundene Legierung. Bei einem Gehalt von 7 % Chrom ist sie spröde und zeigt krystallartige Struktur; bei 13 % Chrom wird sie vollkommen krystallinisch und lässt sich im Mörser pulvern.

Aluminothermie.

Bisher haben wir nur solche Verfahren zur Darstellung von Aluminiumlegierungen beschrieben, die auf der Reduktion von Haloiden oder Sulfiden beruhen. Ausser diesen giebt es noch eine Gruppe von Methoden, die man unter der Bezeichnung „Aluminothermie" zusammenfasst, und die die Reduktion von Metalloxyden zum Gegenstand haben.

Schon im Jahre 1885 versuchten die Brüder Tissier, Braunstein durch Aluminium zu reduzieren, ohne jedoch zu einem Resultate zu gelangen. Später erhitzten sie ein Äquivalent Eisenoxyd mit drei Äquivalenten Aluminium zur Weissglut und erhielten so unter explosionsartigen Erscheinungen einen Metallregulus mit 60,3 % Eisen und 39,7 % Aluminium.

Auch Kupferoxyd wird durch Aluminium bei Weissglut reduziert; bei Bleiglätte findet die Reduktion gerade bei ihrer Schmelztemperatur statt, und zwar so heftig, dass die Schmelze aus dem Tiegel geschleudert und der Deckel eines kleinen Perrotschen Gasofens gehoben werden kann. Dieselbe Erscheinung wurde auch von Boussingault beobachtet, und auch Richards erwähnt sie in seinem Werke über Aluminium.

Ritto hat Uranoxyd durch gekörntes Aluminium reduziert und dabei eine Legierung mit 65 % Uran und 35 % Aluminium erhalten. Moissan ist es unter anderem gelungen, die schwerschmelzbaren Metalle, wie Molybdän, Wolfram, Titan, Chrom u. s. w., in Roheisen, Gusseisen, Stahl, Bronze einzuführen, und zwar mit Hilfe von Legierungen, die mittels direkter Reduktion des betreffenden Oxydes durch Aluminium — ohne irgend welchen Zusatz eines Fluss- oder Schmelzmittels — gewonnen worden waren. Auch die Reduktion von Kieselsäure wurde auf diese Weise ermöglicht. Mischt man zwei Moleküle SiO_2 und vier Moleküle Al innig miteinander und erhitzt vorsichtig, so findet bei 800° Reduktion von Kieselsäure zu Silicium statt. — Ein sehr siliciumreiches Metall hat Verfasser dadurch erhalten, dass er in geschmolzenes Aluminium Kaliumsilikat eintrug.

Untersuchungen von Hans Goldschmidt. Während alle bisher genannten Forscher nur zu Aluminiumlegierungen gelangten, war Hans Goldschmidt der erste, der reine Metalle durch Reduktion gewisser

Metalloxyde darstellte, und der so zum eigentlichen Schöpfer der „Aluminothermie" wurde. Hatten auch schon vor Goldschmidt zahlreiche Versuche gelehrt, dass die Reduktion einzelner Metallsalze und Metalloxyde unter äusserster Heftigkeit, häufig explosionsartig verläuft, so fehlten doch noch irgend welche sichere Angaben über die Höhe der betreffenden Reaktionstemperatur. Man wusste noch nicht, dass die Verbrennungstemperatur des Aluminiums genügend hoch sei, um Thonerde ohne Gegenwart eines Flussmittels und selbst um Chrom zu schmelzen, welch letzteres Metall bekanntlich zu den schwerst schmelzbaren gehört und bis dahin nicht einmal im elektrischen Lichtbogen verflüssigt werden konnte.

Vergleicht man die Verbrennungswärme einiger anderer Elemente, wie man sie in den Tabellen von Landolt und Börnstein angegeben findet, mit der des Aluminiums, wie sie von Dr. Strauss, Physiker der Firma Friedrich Krupp in Essen, erhalten wurde, so kommt man zu folgenden instruktiven Zahlen, die wir einem Hinweise Goldschmidts entnehmen.

Element	Verbrennungswärme	Element	Verbrennungswärme
Wasserstoff . .	34000 Cal.	Calcium . . .	3283 Cal.
Kohlenstoff .	8317 „	Schwefel . . .	2200 „
Aluminium . .	7140 „	Zink	1314 „
Magnesium .	6077 „	Kupfer . . .	321 „
Phosphor . .	5964 „	Silber	27 „
Natrium . .	3293 „		

Arbeitet man mit grossen Quantitäten, wie dies ja in der Absicht Goldschmidts lag, so begegnet man einer doppelten Schwierigkeit. Es muss erstens die Heftigkeit der Reaktion möglichst gemildert und zweitens ein Tiegelmaterial gefunden werden, das durch schmelzflüssiges Aluminium nicht angegriffen wird. Die Reaktion muss so geführt werden, dass die sich bildende Thonerde sich an die Innenwände des Reaktionsgefässes anlegt, so dass der Behälter schon an und für sich durch die Thonerdeschicht vor weiterem Angriffe geschützt ist.

Es galt ferner, die theoretisch und praktisch gleich wichtige Frage zu entscheiden, ob es möglich sei, die Reaktion so zu leiten, dass die einmal begonnene Verbrennung von selbst, ohne weitere Wärmezufuhr, fortschreite, und zwar könnte die Zündung entweder kalt geschehen, vorausgesetzt, dass die Mischung an und für sich geeignet ist, die Verbrennung zu unterhalten, oder aber warm, das heisst derart, dass das Gemenge zunächst auf eine dem weiteren spontanen Reaktionsverlauf günstige Temperatur gebracht wird und dann sich selbst überlassen bleibt. Dieser Temperaturpunkt hätte natürlich nur auf experimentellem Wege bestimmt werden können.

Man kann sich leicht eine Vorstellung bilden von den technischen Schwierigkeiten. die bei Ausarbeitung dieses aluminothermischen Verfahrens aufgetreten sind, Schwierigkeiten, die wohl niemals hätten überwunden werden können, wenn sich thatsächlich die Notwendigkeit herausgestellt hätte, das Gemisch zunächst bis auf die Entflammungstemperatur künstlich vorzuwärmen.

Das erste Metall, das Goldschmidt aluminothermisch darzustellen trachtete, war Chrom. Nachdem er konstatiert hatte, dass sich Chromoxyd durch Aluminium reduzieren lasse, mischte er in einem Tiegel beide Substanzen innig miteinander und versuchte zunächst mit einer Stichflamme, das Gemenge lokal zu entzünden; doch erst nach vielen erfolglosen Bemühungen gelang es ihm, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen die Mischung thatsächlich zur Entflammung kommt, und die Reaktion dann vom Entzündungsorte aus in leicht kontrollierbarer Weise fortschreitet. Ein neuer Weg thermochemischer Forschungen war durch diese bahnbrechenden Arbeiten eröffnet und gleichzeitig die Grundlage gegeben für einen neuen Industriezweig, die Aluminothermie.

Es handelte sich jetzt nur noch darum, die Methode technisch auszubilden, speziell hinsichtlich der Ingangsetzung der Reaktion. Es ergab sich, dass sich hierzu am besten eine Mischung von Aluminium und solcher Oxyde oder Superoxyde eigne, die ihren Sauerstoff leichter abgeben als Chromoxyd. Dieses Zündmaterial wurde zweckmässig innerhalb der Reaktionsmasse in eine kleine Höhlung eingesetzt und mittels einer Stichflamme entzündet, worauf die Reaktion nach ein bis zwei Minuten ihren Anfang nahm. An Stelle der Flamme trat alsbald ein Magnesiumband, welches einfach durch ein Zündhölzchen zur Entflammung gebracht wird. Die Zündmischung, deren sich Goldschmidt heute bedient, und die er „Zündpatrone" nennt, hat die Form einer kleinen Kugel aus gepulvertem Aluminium und Baryumsuperoxyd, an die sich ein Magnesiumstreifen anschliesst. Je nach der Menge der zugesetzten Zündmasse lässt sich der Verlauf der Reaktion leicht regulieren.

Auf diese Weise gelang es Goldschmidt, mehrere Kilogramm Chrom bei einer einzigen Operation zu gewinnen, und bereits 1894 erhielt er aus jeder Beschickung nicht weniger als etwa 25 kg dieses Metalles.

Weitere Versuche haben gelehrt, dass sich eine grosse Zahl von Metallen, besonders Mangan und Eisen, ebenso verhält wie Chrom. Ein Teil des Aluminiums kann dabei auch durch Magnesium oder durch Calciumcarbid ersetzt werden; im letzteren Falle sind die reduzierten Metalle mehr oder minder kohlenstoffhältig. Ausserdem können an Stelle

der Oxyde auch Sulfide oder andere Metallsalze, besonders Sulfate, Verwendung finden. Eine Mischung von reinem Eisenoxyd und Aluminium giebt unmittelbar Schmiedeeisen.

Technisch lässt sich Goldschmidts Verfahren nach drei Hauptrichtungen verwerten:

1. zur Darstellung reiner Metalle,
2. zur Darstellung von Korunt,
3. zu verschiedenen thermischen Zwecken.

1. **Darstellung reiner Metalle.** Versuche haben gezeigt, dass schon bei sehr geringem Überschuss von Metalloxyd vollkommen aluminiumfreie Metalle oder Legierungen erhalten werden können. Diese Thatsache ist sehr auffällig, einerseits, weil ja Aluminium die Fähigkeit besitzt, sich ungemein leicht zu legieren, andererseits, weil bekanntlich Reduktion durch Kohle niemals zu kohlenstofffreien Metallen führt.

Goldschmidt gewinnt heute in seiner Fabrik zu Essen aus einer einzigen Beschickung etwa 100 kg Chrom; die Schmelztiegel müssen natürlich so gebaut sein, dass sie den Druck dieser Masse auszuhalten vermögen. Die Thätigkeit des Arbeiters beschränkt sich auf die Eintragung der Chromoxyd-Aluminiummischung; die Erzeugung von 100 kg Chrom nimmt 25 Minuten in Anspruch, das erhaltene Metall ist vollkommen kohlenstofffrei.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei Mangan, das, aluminothermisch dargestellt, heute in grossen Quantitäten und in ausserordentlicher Reinheit auf den Markt kommt. Auch Titan wird nach Goldschmidts Verfahren gewonnen, allerdings nicht als reines Metall — wegen seines hohen Schmelzpunktes —, sondern legiert mit Eisen; ferner lässt sich auch Baryumoxyd und Kalk durch Aluminium reduzieren.

Um sich von der allgemeinen Anwendbarkeit seines Verfahrens zu überzeugen, hat Goldschmidt auch die meisten anderen Metalloxyde durch Aluminium zu reduzieren versucht, ohne allerdings in allen Fällen zu einer wohl definierten Reaktion zu gelangen. Interessant ist, dass Vanadinsäure bis heute dieser Behandlung widerstand, indem letztere nur die niedrigere Oxydationsstufe, nicht aber Metall lieferte.

2. **Darstellung von künstlichem Korunt.** Die im Schmelztiegel gleichzeitig mit der Bildung von Metall auftretende Schlacke ist nichts anderes als geschmolzene Thonerde oder künstlicher Korunt, der zum Unterschiede von Koruntarten anderer Provenienz Corubis genannt wird, und dessen gleichzeitige Gewinnung den ökonomischen Wert des aluminothermischen Verfahrens wesentlich erhöht.

3. **Schaffung hoher Temperaturen; Lötung.** Während man bisher zum Anschweissen selbst der kleinsten Flantsche eines Holzkohlenfeuers oder einer Wassergasflamme bedurfte, vereinfacht sich nach Goldschmidts Verfahren die Lötarbeit sehr wesentlich. Nehmen wir beispielsweise an, wir wollten an eine zollstarke Eisenröhre eine Flantsche anlöten, so fügt man zwischen beide Stücke das Lot mittels Borax ein, umschliesst die Flantsche mit einer Papierhülle, die etwas breiter als der äussere Durchmesser der Scheibe sein soll, und umgiebt dieselbe oben und an den Seiten mit einer Sandschicht, worauf das Ganze in eine passend geformte Blechkiste eingesetzt wird. An Stelle der Papierhülle kann auch dünnes Eisenblech treten. Die Flantsche wird hierauf in die Heizmischung gesenkt, so dass die Lötstelle vollkommen von derselben eingeschlossen ist, das Gemenge entzündet und schliesslich trockener Sand darüber gegossen. Unter der Einwirkung der entwickelten Wärme schmilzt das Lot und bindet beide Eisenteile fest aneinander. Die sich hierbei bildende Schlacke darf man natürlich erst dann entfernen, wenn sie bereits vollständig erkaltet ist.

Noch ist die Goldschmidtsche Erfindung nicht nach allen Richtungen verwertet und ausgebildet; aber schon heute erkennt man, welch hochinteressanter und mannigfacher Anwendungen dieses neue Verfahren fähig ist.

Namen-Register.

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-falls, N. Y. — Dr. P. Askenasy, technischer Leiter der Akkumulatorenwerke, Liesing. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électro-chimique", Paris. — Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A.G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. G. Hausdorff, vereid. Chemiker, Essen. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — A. Nettel, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direkt. bei der Akt.-Ges. zu Stolberg u. in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Titus Ulke, M. E., Elektrometallurg und Bergingenieur der Lake Superior Power Co., Sault Ste. Marie, Ontario. — Dr. Th. Zettel, Chefchemiker von Brown-Boveri & Co., Baden

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

III. Band.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1902.

Die Darstellung

des

Chroms und seiner Verbindungen

mit Hilfe des

elektrischen Stromes

von

Dr. Max Le Blanc,
ord. Professor und Direktor des Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen) Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe.



Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.

Vorwort.

Es ist mein Bestreben gewesen, in vorliegender Monographie eine vollständige Übersicht zu geben über das, was bis Ende des Jahres 1901 in Bezug auf die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes veröffentlicht worden ist. Infolgedessen unterzog ich mich eines umfangreichen Litteraturstudiums, insbesondere berücksichtigte ich die deutsche, englische und amerikanische Patentlitteratur. Natürlich kann ich nicht hoffen, das erstrebte Ziel erreicht zu haben; alle Beobachtungen über das Chrom, die zum Teil an Stellen stehen, wo man derartiges nicht vermutet, zu sammeln, dürfte, für einen Einzelnen wenigstens, nahezu unmöglich sein; ich möchte eben nur bemerken, dass ich mir in dieser Hinsicht besondere Mühe gegeben habe. Hinweise auf übersehene, der Erwähnung werte Stellen würde ich mit Dank begrüssen.

Inhaltsangabe und Besprechung der einzelnen Arbeiten sind so gehalten, dass ein Zurückgreifen auf das Original im allgemeinen nicht mehr erforderlich ist. Im übrigen verweise ich auf die S. 10 gemachten Ausführungen.

Es würde mir eine Genugthuung sein, wenn ich einigen Fachgenossen mit dieser Arbeit einen Dienst erwiesen hätte.

Herrn Dr. J. Brode danke ich bestens für seine freundliche Unterstützung beim Lesen der Korrekturen.

Karlsruhe, im Mai 1902.

M. Le Blanc.

Inhaltsverzeichnis.

I. Gewinnung von metallischem Chrom.

a) Durch Elektrolyse aus wässeriger Lösung.

Schon vor nahezu 50 Jahren, als eine billige Massenproduktion chemischer Produkte mit Hilfe des elektrischen Stromes, die ja erst in den letzten 15 Jahren durch eine damals nicht geahnte Entwicklung der Elektrotechnik ermöglicht wurde, gänzlich ausgeschlossen war, wurde von Bunsen bei seinen Streifzügen auf elektrochemischem Gebiete ein Verfahren zur Darstellung von metallischem Chrom gefunden[1]). Ich gebe das Wesentliche, soweit es angeht, mit seinen eigenen Worten wieder, welche die zu jener Zeit erstaunliche Klarheit zeigen, mit der Bunsen die Bedeutung der Stromdichte für elektrolytische Operationen erkannt hatte.

„Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. die Stromstärke dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul, oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchlorürgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird."

Er beschreibt dann weiterhin die Zersetzungszelle, deren einer Pol durch die innere Hohlfläche eines in einem Porzellantiegel

1) Poggendorffs Ann. **91**, 619, 1854.

stehenden, mit Salzsäure gefüllten und durch ein Wasserbad heiss erhaltenen Kohletiegels gebildet wird, während der andere Pol, ein schmaler Platinstreifen, in einer zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit bestimmten Thonzelle steckte, die im Kohletiegel stand. Diese Vorrichtung erwies sich zur Erzielung hoher Stromdichten an einer Elektrode sehr geeignet, und er empfiehlt sie im allgemeinen zur elektrolytischen Ausscheidung von Metallen, speziell zur Reduktion von Chrom aus seinen wässerigen Lösungen.

„Bei einem solchen Reduktionsversuch mit chromchloridhaltiger Chromchlorürlösung kann man leicht metallisches Chrom in mehr als 50 qmm grossen zusammenhängenden, aber völlig spröden Blechen darstellen, die auf den dem Platinpol anliegenden Flächen vollkommen blank und metallglänzend sind. Das Chrom, das nur auf diesem Wege chemisch rein erhalten werden kann, gleicht im äusseren Ansehen vollkommen dem Eisen, ist aber an feuchter Luft beständiger als dieses und wird beim Erhitzen an der Luft zu Chromoxyd verbrannt. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung schwierig zu Oxydulsalz auf. Von Salpetersäure, selbst kochender, wird es kaum angegriffen."

Etwas näher auf die Versuchsbedingungen geht Bunsen in folgenden Sätzen ein: „Die Reduktion des Metalles erfolgte daher aus der konzentrierten, bis zum Kochen erhitzten Chlorürlösung, während jedes Quadratmillimeter der reduzierenden Polfläche einen Strom von der absoluten Intensität 0,067 [1]) in sich aufnahm ...." „Vermindert man allmählich die Stromdichtigkeit, so wird bald ein Punkt erreicht, wo die Metallreduktion verschwindet und durch eine reichliche Bildung von wasserfreiem Chromoxyduloxyd ersetzt wird. Dasselbe kann nur auf diese Weise, und zwar in grosser Menge dargestellt und durch anhaltendes Auskochen mit Königswasser rein erhalten werden. Es bildet ein dunkelschwarzes, nicht krystallinisches Pulver, das in keiner Säure löslich ist, und wie Feuerschwamm, aber unter lebhafterem Verpuffen, an der Luft zu grünem Chromoxyd verbrennt. Die Zusammensetzung desselben schwankt zwischen $\dot{Cr}_2 \dddot{Cr}$ und $\dot{Cr}_3 \dddot{Cr}$" ($Cr_4 O_5$ und $Cr_5 O_6$. Siehe weiteres unter Chromoxyd). Schliesslich bemerkt Bunsen, dass es gewiss von grossem Interesse sein würde, zu prüfen, ob das aus der grünen und blauen Salzmodifikation des Chroms reduzierte Metall in beiden Fällen identisch sei, oder „ob sich die allotropischen

1) = 0,67 Ampère pro Quadratcentimeter.

Zustände auch bei dem abgeschiedenen Metalle wiederfinden". Heute sehen wir den Grund für den Unterschied zwischen den grünen und den blauen Chromlösungen darin, dass in ihnen verschiedenartige Molekeln, bezw. Molekelkomplexe vorhanden sind, und sprechen nicht mehr von einer Allotropie des Metalles in jenen beiden Lösungen [1]).

So wertvoll diese Angaben Bunsens einerseits sind, indem sie die allgemeinen Gesichtspunkte hervorheben, die für die Auffindung der zur Ausscheidung von Chrom günstigsten Bedingungen berücksichtigt werden müssen, so vermisst man doch anderseits genaue Zahlenangabeu; es hat den Anschein, als ob er einer geplanten Arbeit die Feststellung der Einzelheiten überlassen wollte, worauf auch der Satz: „Doch habe ich die Einflüsse, von denen die zersetzende Kraft des Stromes abhängt, so weit festgestellt, um die weiteren Untersuchungen meinen Schülern überlassen zu können" hindeutet. In die Öffentlichkeit ist jedoch nichts weiter gedrungen.

Die nächsten Arbeiten über die Gewinnung von Chrom sind erst über ein Menschenalter später erfolgt; sie wollen bereits den Weg zur industriellen Gewinnung des Chroms zeigen und sind in der Patentlitteratur enthalten. Besonders häufig finden wir die Namen Placet und Bonnet an der Spitze von Patenten, die sich zum Teil mit der Metallelektrolyse im allgemeinen, zum Teil speziell mit der elektrolytischen Darstellung des Chroms befassen. Wir werden auch den Inhalt der ersteren, soweit auf das Chrom Bezug genommen wird, berücksichtigen müssen.

Das erste Patent jener beiden Männer beschäftigt sich mit Verbesserungen bei der Elektrolyse im allgemeinen und bei der Metallelektrolyse im besonderen [2]). Es zeichnet sich, wie auch andere ihrer Patente, ausser durch seinen Umfang dadurch aus, dass es möglichst allgemeine Gesichtspunkte aufstellt und möglichst weit den Patentschutz auszudehnen sucht.

Die früher erzielten unbefriedigenden Erfolge bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen schreiben sie der schädlichen Bildung von Gasblasen an der negativen Elektrode zu. Um sie zu verhindern, empfehlen sie, die Bäder unter mehr oder minder hohen Druck zu stellen; geschähe dies, dann könne man alle Metalle — das Chrom ist besonders genannt — bei hoher Strom-

1) R. Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 40, 1896.

2) Engl. Patent Nr. 19344 vom 27. November 1890.

dichte mit grösster Leichtigkeit in bester Qualität und in jeder beliebigen Grösse und Dicke elektrolytisch herstellen! Günstige Erfolge soll man auch erzielen, indem man zwei Elektroden von verschiedener Leitfähigkeit nimmt, z. B. einen Kupferdraht zum Zuleiten der Elektrizität und eine Eisen-, Zink-, oder Platinelektrode zum Ableiten der Elektrizität. Oder man kann auch zwei Elektroden von gleichem Material, aber verschiedener Grösse nehmen. An Stelle der Vermehrung äusseren Druckes kann in manchen Fällen auch mit gleichem Erfolg eine Steigerung der Dichte der Bäder durch Auflösen der Salze elektropositiverer Metalle vorgenommen werden. Folgende Lösungen z. B. soll man herstellen: 1. Gesättigte Lösung eines Gemisches von Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfat; 2. gesättigte Lösung eines Gemisches von Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid; 3. gesättigte Lösung von Sulfaten oder Chloriden des niederzuschlagenden Metalls.

Von jeder der drei Lösungen nehme man dann ein Liter und mische sie; diese Mischung stellt ein ausgezeichnetes Bad vor, aus dem man die Metalle rein und in beliebig dicken Schichten niederschlagen kann!

An Stelle der gesättigten Lösungen kann man auch nur konzentrierte Lösungen nehmen — 120 bis 150 g von jedem der drei Alkalisalze und 150 bis 200 g von dem Metallsalz jeweils auf 1 Liter Wasser.

Zur Metallraffinierung verwendet man zweckmässig ein Gemisch, das man durch Zusammengiessen von je einem Liter gesättigter Lösung der drei Alkalichloride und der drei Alkalisulfate sowie von Wasser, das mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert ist, bereitet hat. Als Elektroden dienen zwei Platten des zu raffinierenden Metalls.

Die Alkalisulfate und -chloride können durch alle möglichen andern Salze ersetzt werden: durch Alkalinitrate, -phosphate, Magnesiumchlorid, -nitrat u. s. w. Je nach der Natur des Metalls sollen die Bäder alkalisch, neutral oder sauer sein, speziell bei Chrom sollen sie stark sauer sein.

Zur Ansäuerung können ausser den anorganischen alle möglichen organischen Säuren genommen werden. Der Säurezusatz beeinflusst günstig die Reinheit des Metallniederschlages, da etwaige Suboxyde gelöst werden. Erwärmung der Lösungen erscheint vorteilhaft.

Als Anoden können lösliche und unlösliche verwandt werden, wobei es sich jedoch empfiehlt, um die durch die entstehenden

Gasblasen hervorgerufene Polarisation und die Verunreinigung der Bäder infolge der ungenügenden Reinheit der Anoden zu vermeiden, Diaphragmen zu verwenden und an die Anoden Flüssigkeiten zu bringen, die den dort sich entwickelnden Sauerstoff binden, z. B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Chlornatriumlösung, schweflige Säure u. s. w.

Bei unlöslichen Anoden leistet auch ein Rauhmachen der Oberfläche gute Dienste zur Verhütung der Polarisation.

Die Qualität des Niederschlages soll durch Zusatz (von 1 bis 2 g auf 10 Liter) aller möglichen organischen Stoffe, wie Gelatine, Gummi u. s. w., oder der Chloride des Schwefels, der Sulfide von Natrium, von Jod, von Arsensäure u. s. w. gewinnen.

Um Legierungen zu erhalten, verfährt man folgendermassen: Nach Herstellung eines Bades von grosser Dichte, z. B. des oben beschriebenen Gemisches der drei Alkalisulfate oder -chloride, giebt man entweder die Salze der verschiedenen Metallen, die man zu legieren wünscht, hinzu oder man bedient sich löslicher Anoden der betreffenden Metalle. Sodann leitet man einen schwachen Strom durch die Lösung, den man ganz allmählich verstärkt. Es sind nun zwei Fälle möglich. Ist das Bad sauer, so schlägt sich zuerst stets das Metall nieder, das am meisten elektronegativ ist; ist das Bad alkalisch, so scheidet sich das Metall zuerst aus, das am meisten elektropositiv ist! Späterhin braucht man dann nur die Stärke des Stromes zu erhöhen, um eine Legierung, bestehend aus sämtlichen im Bade enthaltenen Metallen zu erhalten. Durch Veränderung der Salzkonzentrationen oder der Oberflächen der löslichen Metallanoden lassen sich die Mengenverhältnisse der in der Legierung enthaltenen Metalle verschieben.

Auf diese Weise sind z. B. sehr geschmeidige Legierungen von Zink, Zinn oder Kupfer mit Aluminium, Chrom, Wolfram und Molybdän erhalten worden, auch sehr harte und zähe von Chrom mit Wolfram, Eisen und Molybdän und sehr leichte von Aluminium mit einer geringen Menge von Chrom, Wolfram, Eisen und Molybdän.

Sind die Erze genügend gute Leiter der Elektrizität, so können sie direkt als Anoden dienen. Im anderen Falle müssen die wertvollen Metalle gelöst werden und können dann nach der beschriebenen Methode aus der unreinen Lösung in reinem Zustande erhalten werden.

Von den Patentansprüchen führe ich nur diejenigen an, die sich direkt oder indirekt auf das Chrom beziehen:

1. Die Methode zur Verstärkung der Wirkung des elektrischen Stromes bei der Elektrolyse, darin bestehend, dass man den heissen oder kalten Elektrolyten einem bestimmten Drucke unterwirft, der entweder durch physikalische Mittel, durch Gasdruck, Flüssigkeitsdruck u. s. w. hervorgebracht wird oder durch grössere Dichte der elektrolysierten Flüssigkeit, indem man darin entweder indifferente, durch den Strom nicht zersetzbare Stoffe auflöst, oder indem man sich Leiter von verschiedenem Querschnitt oder verschiedenen Leitungskoëffizienten bedient, die den Strom bei seinem Durchgange hindern und so einen künstlichen Druck erzeugen.

2. Die Ausübung von Druck auf das heisse oder kalte elektrolytische Bad, das die Verbindung des niederzuschlagenden Metalls enthält oder in das eine Anode von dem betreffenden Metall getaucht ist. Dieser Druck wird durch physikalische Mittel (Gas- oder Flüssigkeitsdruck) erzeugt, und gleichzeitig werden zur Darstellung reinen Metalls Ströme von verhältnismässig hoher Intensität benutzt.

3. Die Ausübung von Druck auf das heisse oder kalte elektrolytische Bad, das verschiedene Verbindungen von zwei, drei oder mehr Metallen enthält oder in das die Anoden dieser Metalle getaucht sind. Dieser Druck wird durch physikalische Mittel erzeugt, und gleichzeitig werden Ströme benutzt, deren elektromotorische Kraft und Intensität so reguliert werden kann, dass man einen Niederschlag von den Metallen erzielt, aus denen die Legierung bestehen soll.

4. Der Gebrauch von Anoden von verschiedenem Querschnitt und verschiedenem Leitungsvermögen als eines Mittels zur Erzeugung eines künstlichen Stromdruckes unter gleichzeitiger Benutzung eines Stromes von relativ hoher Intensität, der durch das kalte oder heisse elektrolytische Bad geleitet wird, welches die niederzuschlagenden Metalle (bezw. das Metall) enthält.

5. Die Benutzung von heissen oder kalten elektrolytischen Bädern, deren Dichte und folglich auch deren Druck erhöht sind durch Auflösung von indifferenten Salzen, wie Sulfaten, Sulfiten, Phosphaten und Oxalaten mit alkalischen oder erdalkalischen Basen und überhaupt von allen Verbindungen aller Basen, die elektropositiver oder -negativer als das niederzuschlagende Metall sind, indem das Bad sauer oder alkalisch ist, die Verbindungen des niederzuschlagenden Metalles enthält, oder indem reine oder unreine lösliche Anoden des betreffenden Metalls in die Bäder eingetaucht

sind, bei gleichzeitigem Gebrauch von Strömen von relativ hoher Intensität.

6. Die Benutzung von kalten oder heissen elektrolytischen Bädern, deren Dichte dadurch gesteigert ist, dass sie gesättigt sind: a) in Bezug auf drei Alkalisulfate, b) drei Alkalichloride, c) ein Sulfat oder ein Chlorid oder eine lösliche Verbindung des niederzuschlagenden Metalls bei gleichzeitigem Gebrauch von Strömen von relativ hoher Intensität.

7. Die Benutzung von kalten oder warmen elektrolytischen Bädern, deren Dichte dadurch gesteigert ist, dass man sie aus den beiden gesättigten Lösungen: a) der drei Alkalisulfate, b) der drei Alkalichloride bereitet und in die man lösliche Anoden des niederzuschlagenden Metalls taucht, bei gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

8. Die Benutzung von elektrolytischen Bädern, deren Dichte dadurch gesteigert ist, dass man sie entweder aus einer gesättigten Lösung der drei Alkalichloride oder einer gesättigten Lösung der drei Alkalisulfate herstellt, und zu der einen dieser Lösungen eine gesättigte Lösung des Chlorides, Sulfates oder irgend eines löslichen Salzes des niederzuschlagenden Metalls hinzugiebt, oder indem man glatte oder rauhe Anoden des betreffenden Metalls eintaucht, bei gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

9. Die Benutzung elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in die unlösliche Anoden in porösen Gefässen gestellt sind, welch letztere zur Verhütung der Polarisation eine der folgenden Lösungen enthalten: Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Chlornatrium, Chlorcalcium, schweflige Säure oder Sulfite unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

10. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in die zur Verhinderung der Polarisation rauhe, lösliche Anoden in porösen Gefässen gestellt sind, deren Anordnung die beiliegenden Tafeln[1]) zeigen, in der Absicht zu verhüten, dass die Unreinigkeiten dieser Anoden das Bad verunreinigen, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

11. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in welche rauhe, lösliche oder unlösliche Anoden in porösen Gefässen gestellt sind, deren Anordnung

1) fortgelassen.

die beiliegenden Tafeln zeigen und die die depolarisierenden Flüssigkeiten enthalten, falls unlösliche Anoden benutzt werden. Die depolarisierende oder die eigentliche Zersetzungsflüssigkeit oder beide sollen automatisch erneuert werden unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

12. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in welche eine lösliche Zinkanode in einem porösen Gefäss gestellt ist, welches Oxalsäure oder Alkalioxalate enthält, um zu verhindern, dass die gebildeten Zinksalze in das Zersetzungsbad gelangen, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

13. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in die eine lösliche oder unlösliche Anode getaucht ist und in welchen zur Verbesserung der Qualität des Metalls pro Liter 1 oder 2 g Gelatine, Gummi, Dextrin oder ähnliche Stoffe gelöst sind, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

16. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in welche lösliche Anoden getaucht sind (als Anoden können bei genügender Leitfähigkeit Erze dienen), oder in denen Verbindungen der zu legierenden Metalle gelöst sind (diese Verbindungen können bei genügender Löslichkeit die betreffenden Erze sein). Die Oberfläche der Anoden und die Verhältnisse, in denen die Verbindungen gelöst werden, variieren nach den Verhältnissen, in denen die Legierungen gewünscht werden, unter gleichzeitiger Benutzung eines Stromes, dessen elektromotorische Kraft und Intensität so reguliert werden kann, dass man einen Niederschlag von den Metallen erzielt, aus denen die Legierung bestehen soll.

17. Die Legierungen: a) von Aluminium, Zink, Zinn oder Kupfer; Chrom, Zink, Zinn oder Kupfer; Wolfram, Zink, Zinn oder Kupfer; Molybdän, Zink, Zinn oder Kupfer u. s. w.; b) von Molybdän und Silber; von Uran und Silber; c) von Chrom und Wolfram, von Eisen und Chrom, von Nickel und Chrom, von Nickel und Molybdän u. s. w.; d) von Aluminium und Chrom, von Aluminium und Wolfram, von Aluminium und Eisen, von Aluminium und Molybdän u. s. w. Diese Legierungen können miteinander legiert werden.

18. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in denen gut leitende Erze als lösliche Anoden benutzt sind, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität, die geeignet sind, das Metall niederzuschlagen.

19. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in denen schlecht leitende Erze nach vorausgegangener Umwandlung in lösliche Sulfate, Chloride u. s. w. gelöst sind, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität, die geeignet sind, das Metall niederzuschlagen.

20. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in denen die Verbindungen wertvoller Metalle gelöst sind, falls diese löslich oder in lösliche Verbindungen umwandelbar sind, unter gleichzeitiger Benutzung eines Stromes, dessen Intensität zeitweise geändert wird, um nacheinander die einzelnen, die Legierung bildenden Metalle niederschlagen zu können.

21. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in die die Legierungen wertvoller Metalle eingetaucht sind, wenn diese Legierungen als lösliche Anoden dienen können, unter gleichzeitiger Benutzung eines Stromes, dessen Intensität zeitweise geändert wird, um nacheinander die einzelnen die Legierung bildenden Metalle niederschlagen zu können.

22. Der Gebrauch verschiedener hintereinander geschalteter elektrolytischer Bäder, deren Dichte gesteigert ist, oder die einem hohen Drucke ausgesetzt sind, wie oben geschildert worden, und in denen eine oder mehrere Metallverbindungen gelöst sind, bezw. in welche eine oder mehrere lösliche Metallanoden eingetaucht sind, je nachdem ein einzelnes Metall oder Legierungen hergestellt werden sollen, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität, deren Intensität und elektromotorische Kraft, falls Legierungen hergestellt werden sollen, geändert werden können. —

Eine Kritik an der Patentschrift zu üben, erübrigt sich; denn jeder, der auch nur ein wenig Sachkenntnis hat, erkennt sofort, dass es sich hier nicht um wirklich durchgeführte Versuche, sondern, mindestens zum grössten Teil, um Phantasieen handelt. Auch bei den weiteren Patentschriften von Placet und Bonnet werden wir ähnliches wiederfinden und auch bei manchen anderer Erfinder. Eine Erklärung liegt in dem Umstande, dass die Patentschriften vielfach vor völliger Beendigung, mitunter überhaupt vor Beginn zeitraubender Versuche niedergeschrieben sind und deswegen Angaben enthalten, die keineswegs durch das Experiment kontrolliert sind. Deswegen ist gegenüber den Angaben in der Patentlitteratur eine gewisse Vorsicht geboten.

Man kann bei dieser Gelegenheit die Frage aufwerfen, ob es angebracht sei, den Inhalt derartiger phantastischer Patentschriften in einer Monographie mitzuteilen. Ich habe nach reiflicher Überlegung diese Frage bejaht und demgemäss gehandelt. Denn einmal ist die Grenze, welche die aufzunehmenden Arbeiten von den übrigen trennt, nicht immer leicht zu ziehen und wird, je nach dem subjektiven Ermessen, verschieden ausfallen, sodann kann immerhin manchmal ein Körnlein Gold unter vieler Spreu versteckt sein, das einen Krystallisationspunkt für spätere Arbeiten geben, allerdings auch sich bei späterer Patentnahme höchst lästig erweisen kann. Jeder, der etwas eingehender mit Patentangelegenheiten zu thun gehabt hat, dürfte die Erfahrung gemacht haben, dass mitunter ganz gleichgiltige Bemerkungen, bei denen sich der fremde Verfasser dem Zusammenhang nach kaum etwas Besonderes gedacht haben kann, oder deren Wichtigkeit er jedenfalls sich völlig unbewusst geblieben ist, bei neuen Patentgesuchen sich als höchst hinderlich und lästig erweisen; selbstverständlich wird aber auch für den zweiten Fall eine genaue Litteraturkenntnis nur von Nutzen sein.

Die Monographie strebt im Gegensatz zu den Jahresberichten u. s. w. eine vollständige Zusammenfassung des betreffenden Gebietes an, in einer Ausführlichkeit, die ein Zurückgreifen auf die mitunter schwer zugängliche Originallitteratur überflüssig machen soll. Sie will über alles, Wertvolles und Wertloses, orientieren, das auf diesem Gebiete geleistet ist. Aus diesen Gründen halte ich eine Auswahl nicht für zulässig.

Ein zweites Patent[1]) von Placet & Bonnet befasst sich direkt mit der elektrolytischen Gewinnung von Chrom. Die Erfinder geben an, dass es bei der elektrolytischen Herstellung von Chrom und Chromlegierungen zweckmässig sei, den Gehalt an Chromsalz in dem Bade während der ganzen Dauer des Prozesses konstant zu halten. Zur Erhöhung des elektrischen Leitungsvermögens sollen dem Bade Sulfate oder Chloride der Alkalien, bezw. Erdalkalien zugesetzt werden; auch der Zusatz von organischen Stoffen, wie Gummi, Dextrin, sei nützlich.

In Bezug auf die Konzentration der Chromsalzlösung selbst empfehlen sie, nur etwa den fünften Teil von der Salzmenge zu nehmen, die zur völligen Sättigung der Lösung nötig sei; die Lösung sei zweckmässig zu erwärmen.

---

1) D. R.-P. Nr. 66099 vom 5. Dezember 1890.

Die Art des Metallniederschlages soll günstig beeinflusst werden; wenn die Oberfläche der Anode grösser sei als die der Kathode. Als Anoden können lösliche und unlösliche verwandt werden, wobei es sich jedoch immer empfiehlt, um die durch die entstehenden Gasblasen hervorgerufene Polarisation und die Verunreinigung der Bäder zu vermeiden, Diaphragmen zu verwenden und an die Anode Flüssigkeiten zu bringen, die den dort sich entwickelnden Sauerstoff chemisch binden, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Chlornatriumlösung, schweflige Säure u. s. w.

Zur Konstanthaltung des Chromgehaltes im Bade muss festes Metallsalz von Zeit zu Zeit zugesetzt werden.

Als besonders günstig hat sich erwiesen, eine Spannung von 30 bis 40 Volt (!) auf das Bad wirken zu lassen.

Zur direkten Herstellung von Legierungen löst man in dem vorher beschriebenen Bade noch das Salz des zu legierenden Metalles auf, oder es werden die zu legierenden Metalle als lösliche Anoden in eine bis zur Hälfte oder zwei Drittel gesättige Lösung von Alkalien oder alkalischen Erden gebracht und der Strom in derjenigen Spannung angewendet, „welche der Zusammensetzung der Legierung“ entspricht.

Will man z. B. Eisen mit Chrom legieren, so thut man gut, etwa $^1/_4$ von derjenigen Menge Eisensalz in Lösung zu geben, welche zur Sättigung der Flüssigkeit nötig wäre, und etwa $^1/_5$ von derjenigen Menge Chromsalz, welche ebenfalls die Flüssigkeit, und zwar in Abwesenheit eines anderen Salzes, sättigen würde. Hierzu fügt man dann möglichst viel Alkali-, bezw. Erdalkalisalze.

„Aus einem solchen Bade kann die Legierung nun entweder direkt als solche erhalten werden oder es können beide Metalle nacheinander, aber aufeinander niedergeschlagen und darauf zu einer Legierung zusammengeschmolzen werden.“ In beiden Fällen lässt sich die Zusammensetzung der Legierung regeln, „im ersteren Falle durch eine bestimmte Spannung, im letzteren durch die Dauer der Einwirkung des Stromes auf das Bad. Bei 6 Volt Spannung scheidet sich nur Eisen, bei 30 Volt nur Chrom aus“. Bei dazwischenliegender Spannung können Legierungen von beliebiger Zusammensetzung erhalten werden. Letztere lassen sich auch herstellen, wenn man aus dem Chrom-Eisenbade zunächst bei 6 Volt Spannung nur Eisen, sodann bei 30 Volt nur Chrom niederschlägt und den Niederschlag schmilzt.

Patentanspruch.

Elektrolytische Gewinnung von Chrom und dessen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass man zu der Lösung eines Chromsalzes in etwa der fünffachen Menge des zur Lösung erforderlichen Wassers das abzuscheidende Metall chemisch nicht beeinflussende Stoffe, z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfate, Chloride oder ähnliche Salze, allein oder in Verbindung mit organischen Stoffen, Gummi, Dextrin oder ähnlichen Stoffen, bis zur Sättigung hinzufügt und dieses Gemisch in kaltem oder warmem Zustand elektrolysiert, wobei der Chromgehalt des Bades möglichst gleichmässig erhalten wird. —

Die nächste Patentschrift[1]) derselben Erfinder ist betitelt: Neuerungen, betreffend die Elektrolyse von Metallen. Sie nehmen auf ihr erstes englisches Patent Nr. 19344 vom Jahre 1890 (Seite 3) Bezug und schlagen jetzt zur Verhütung der Oxydbildung an der Kathode an Stelle von Säure die Zugabe von sauren Salzen (Bisulfate, -phosphate, -acetate u. s. w.) vor. Speziell bei der Chromausfällung aus einer Lösung, die 10 bis 15 g Chromalaun, 10 bis 15 g Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsulfat, bezw. ein Gemisch dieser Sulfate auf 100 g Wasser enthält, sei der richtige Säurezusatz schwer zu finden, wohingegen man sofort einen ausgezeichneten Chromniederschlag bekäme, wenn an Stelle der Sulfate Bisulfate gebraucht würden, also z. B. auf 10 bis 15 g Chromalaun und 100 g Wasser 10 bis 15 g Bisulfate. Falls letztere freie Säure enthielten, sei die entsprechende Menge Sulfat zuzumischen. Ebenso wie Chrom liessen sich auch Chromlegierungen, sowie andere Metalle aus den entsprechenden Lösungen gut ausfällen.

Der Patentanspruch lautet: Der Gebrauch mehrbasischer starker Salze allein oder mit Neutralsalzen gemischt, um elektrolytische Niederschläge von Chrom, Aluminium, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Wolfram, Molybdän, Antimon, Zinn, Silber u. s. w. und ihre Legierungen in oben beschriebener Weise zu erhalten. —

In zwei weiteren, zu gleicher Zeit genommenen Patenten lassen sich Placet und Bonnet noch einige Abänderungen ihres Verfahrens zur Chromgewinnung schützen.

Die erste Patentschrift[2]) trägt die Überschrift: Eine Methode zur Ausscheidung von Chrom mit Hilfe elektrolytischer, Chromsalze enthaltender Bäder.

---

1) Engl. Patent Nr. 22854 vom 31. Dezember 1891.

2) Engl. Patent Nr. 22855, vom 31. Dezember 1891. Amerik. Patent Nr. 526114.

Als Bad wird wiederum eine Lösung von 10, 15 bis 20 g Chromsulfat auf 100 g Wasser benutzt, der ausserdem so viel Schwefelsäure zugesetzt ist, dass keine Oxydbildung an der negativen Elektrode stattfinden kann. An Stelle von Chromsulfat kann auch Chromalaun, an Stelle von Schwefelsäure auch Salpeter-, Salz-, Fluorwasserstoff- und organische Säuren, bezw. eine Mischung davon genommen werden. Vorzügliche Niederschläge von Chrom soll man z. B. erhalten, wenn man ein Bad, bestehend aus 10 bis 15 g Chromalaun, 10 bis 15 g Natrium- oder Kaliumsulfat, 5 g Oxalsäure oder einer anderen organischen Säure und 100 g Wasser erhitzt, bis die anfänglich grüne Lösung violett geworden ist, und dann elektrolysiert.

Auch eine Lösung von Alkalichromat oder -bichromat, der etwas Sulfat zugesetzt ist, kann verwandt werden; zur Beschleunigung der Reaktion wird Zusatz von ein wenig Alkohol angegeben. Am besten ist es, Chromsulfat oder besser, Chromalaun hinzuzufügen, etwa in folgender Menge: 10 bis 15 g Chromat oder Bichromat, 10 bis 15 g Chromalaun und 100 g Wasser.

An Stelle des Chromates kann auch die kostspieligere Chromsäure, an Stelle des Chromalauns können auch andere Chromsalze, wie Nitrate u. s. w., in den oben erwähnten Bädern genommen werden. Auch alkalische Chrombäder geben bei der Elektrolyse Chrommetall, selbst wenn die Chromlösung mit Alkali einen Niederschlag giebt; das Gleiche gilt für Cyan-, bezw. Sulfocyanalkali-Bäder, und schliesslich scheiden auch Lösungen von Roseochromsalzen oder ammoniakalischen Chromverbindungen bei der Elektrolyse Chrom aus.

Allen Bädern kann man zur Erhöhung der Leitfähigkeit 10 bis 15 Prozent Alkalisulfat, bezw. Ammoniumsulfat, bezw. eine Mischung beider oder Alkalinitrate, -phosphate u. s. w. zusetzen, so dass man z. B. hat: 10 bis 15 g Chromalaun oder fluorwasserstoffsaures Chrom, 10 bis 15 g fluorwasserstoffsaures Natrium, Kalium oder Ammonium, 5 bis 10 g Fluorwasserstoffsäure, bezw. eine andere Säure.

Falls man schnell einen reichlicheren Niederschlag erhalten will, soll man bei höherer Temperatur arbeiten. „In manchen Fällen erhitzen wir unsere Bäder so hoch, dass die gebrauchten Salze schmelzen“ (siehe später).

Die Zusammensetzung der Lösung wird entweder durch Anwendung löslicher Anoden oder durch Cirkulation konstant gehalten. Zusatz geringer Mengen von Alkohol, Zucker, Glycerin

oder analogen organischen Stoffen zu den Bädern übt eine günstige Wirkung auf die Qualität des niedergeschlagenen Metalles aus.

Endlich kann man unter Benutzung der beschriebenen Bäder, die auch gemischt werden können, und Hinzufügen anderer Metallsalze Legierungen erzeugen. Letztere erhält man auch durch abwechselndes Niederschlagen von Chrom und dem betreffenden Metalle und darauffolgendes Schmelzen.

Der Patentanspruch lautet: Der Gebrauch eines elektrolytischen, Chromsalze enthaltenden Bades in bezeichneter Art und für bezeichneten Zweck. —

Die zweite Patentschrift[1]) hat den Titel: Eine Methode zur Ausscheidung von Chrom mit Hilfe elektrolytischer, Chromsäure enthaltender Bäder. Die darin angegebenen Bäder brauchen nur 1 bis 2 g Chromsäure in 100 g Wasser zu enthalten, jedoch soll mit steigender Konzentration die Menge des Niederschlages wachsen. Die Schattierung (shade) des niedergeschlagenen Metalles ändert sich, wenn geringe Mengen — etwa 5 bis 10 g pro Liter — folgender Säuren zugesetzt werden: Phosphor-, Schwefel-, Oxal-, Benzoë-, Ameisen-, Gallus-, Pyrogallus-, Pikrin-, Purpur-(?) (phenic-), Salycilsäure; und zwar geben diese Lösungen weisse Niederschläge von Chrom.

Essigsäure und Silicium-Fluorwasserstoffsäure geben glänzende, aber dunkle, Borsäure stumpfe, aber sehr reichliche Niederschläge, während bei Zusatz von Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Arsen-, Wein-, Citronen-, Milch- und Gerbsäure das Metall mehr oder weniger dunkel, je nach der zugesetzten Menge, fällt. Erwähnt wird noch, dass die für das Bad nötige Chromsäure aus Chromoxyd-Salzen durch elektrolytische Oxydation dargestellt werden kann, sowie, dass auch Legierungen von Chrom und anderen Metallen aus chromsäurehaltigen Lösungen gewonnen werden können.

Als Patent wird beansprucht: Der Gebrauch elektrolytischer, Chromsäure enthaltender Bäder in bezeichneter Art und für bezeichneten Zweck. —

In einer Notiz[2]) vom Jahre 1892: „Herstellung von metallischem Chrom durch Elektrolyse“ bringt E. Placet nichts Neues. Er wiederholt nur, dass man bei Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Chromalaun, zu der schwefelsaures Alkali und eine geringe Menge Schwefelsäure oder anderer Säure hinzugefügt ist, einen

1) Engl. Patent Nr. 22856, vom 31. Dezember 1891.

2) Compt. rend. **115**, 945 1892.

schön glänzenden Niederschlag von reinem Chrom erhält. Auch beliebig dicke und an oxydiertes Silber erinnernde Chromierungen von Bronze, Messing, Kupfer und selbst Eisen sollen sich auf diese Weise ausführen lassen. Vorgelegt werden in der betreffenden Sitzung der Akademie ein mehr als ein Kilogramm schweres Stück metallischen Chroms, Chromlegierungen und Messingzierrat, der elektrolytisch mit Chrom überzogen war.

In Bezug auf die Eigenschaften des so gewonnenen Metalles, das man jetzt wirklich industriell herstellen könne, wird bemerkt, dass es sehr hart, von bläulich-weisser Farbe und ausserordentlich beständig sowohl gegenüber atmosphärischen Einflüssen als auch konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und konzentrierte Kalilauge ist.

Elektrolysiert man unter gewissen Bedingungen, so erhält man Gruppen von Chromkrystallen, die die Form von Tannenzweigen haben.

Die Fruchtbarkeit der beiden Erfinder E. Placet und J. Bonnet ist jedoch mit den soeben besprochenen fünf Patenten nicht erschöpft; schon nach zwei Jahren stossen wir auf ein neues Patent[1]) von ihnen über „Neuerungen in der elektrolytischen Gewinnung von Chrom und Chromlegierungen".

Sie knüpfen an eine in ihren früheren Patenten (siehe Seite 13) gemachte Bemerkung an, nach der sie in einzelnen Fällen die Bäder so hoch erhitzen, dass die gebrauchten Salze schmelzen, und lassen sich etwas näher darüber aus.

Wir nehmen, sagen sie, z. B. 10 bis 15 g Kaliumbisulfat, 100 g Chromalaun und 100 g Wasser, bringen die Salze durch Erhitzen in Lösung und elektrolysieren; es schlägt sich sofort Chrom an der Kathode nieder. Die Konzentration des Bades halten wir durch Zusatz von Chromalaun oder einer konzentrierten Lösung von Chromalaun und Alkalibisulfat aufrecht; dadurch wird aber das Volumen vermehrt, und es ist deshalb zur Konstanthaltung des Niveaus ein Überlauf angebracht. Falls wir nur Chromalaun zugeben, ist bald alles ursprünglich zur Lösung gebrauchte Wasser verdrängt, und das Bad besteht nur aus Salzen „reduced either by water or by heat (?)".

Wir können demnach das Wasser zur Bildung des Bades entbehren und das Bad bereiten, indem wir das Salzgemisch direkt zum Schmelzen erhitzen. Dann und wann setzen wir dem Bade ein wenig chlorsaures Kalium oder Borsäure, Benzoësäure oder ein anderes analoges (!) Salz zu, um das Niederschlagen des Metalles

---

1) Engl. Patent Nr. 6751, vom 30. März 1893.

zu erleichtern. An Stelle von Kaliumbisulfat gebrauchen wir als Flussmittel auch Natrium- oder Ammoniumsulfat, bezw. -bisulfat oder die Phosphate, Borate, Chlorate, Silikate, Chloride, Fluoride u. s. w. der Alkalien, alkalischen Erden, bezw. Gemische dieser; an Stelle von Chromalaun auch Chromoxyd und alle anderen Chromsalze, die, mit Erdalkalien gemischt, leicht schmelzen. Wegen der hohen Schmelztemperatur des Chroms bedienen wir uns gewöhnlich eines elektrischen Ofens, und anstatt reiner Kohle-Elektroden nehmen wir solche, die aus Gemischen von Kohle, Chromoxyd, Chromsalzen oder -erzen, einem Flussmittel, wie Borax u. s. w., und einem Reduktionsmittel (wie Zink, Magnesium, Aluminium u s. w.) bestehen, so dass gleichzeitig das Metall geschmolzen und reduziert wird.

Will man unmittelbar Chromlegierungen erhalten, so kann man die Elektroden aus den betreffenden Metallen (Kupfer, Aluminium, Silber, Nickel, Zink) oder aus ihren Oxyden herstellen.

Schliesslich wird empfohlen, in den Schmelztiegel indifferente oder reduzierende Gase, wie Wasserstoff u. s. w., einzuführen, und zwar am einfachsten durch hohle Elektroden.

Der Patentanspruch lautet: 1. Die oben beschriebenen Verbesserungen zur Erlangung elektrolytischer Niederschläge von Chrom von jeder Dicke und in reichlicher Menge zu Handelszwecken; 2. die oben beschriebenen Verbesserungen zur Chromierung verschiedenartiger Gegenstände, unter anderen von Kohlefasern und -stäben, die zur elektrischen Lichterzeugung gebraucht werden; 3. die oben beschriebenen Verbesserungen zur direkten elektrolytischen Herstellung von Legierungen des Chroms und anderer Metalle. —

Zur Beurteilung des Inhaltes dieser von Placet und Bonnet genommenen Patente brauche ich nur auf das zu verweisen, was ich auf Seite 9 gesagt habe. Um meiner Beurteilung jedoch eine experimentelle Unterlage zu geben, habe ich Herrn Schick in meinem Laboratorium veranlasst, einige der in den Patentschriften empfohlenen Bäder herzustellen und zu elektrolysieren.

Ich lasse einen Auszug aus dem Bericht des Herrn Schick folgen:

Von einer bei Zimmertemperatur gut gesättigten Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd wurden 100 ccm auf 600 ccm mit Wasser aufgefüllt und mit Chlornatrium bis zur Sättigung versetzt. Als Kathode diente stets ein Platinblech von 40 qcm wirksamer Oberfläche. Bei 0,2 Ampère pro qcm Stromdichte entstand nur ein ganz geringer schwarzer Niederschlag, der, nach seinem Verhalten, Chrom zu sein schien. Bei einer Stromdichte

von 0,3 Ampère pro qcm wurde kein Niederschlag erhalten. Ebenso blieb der Niederschlag aus, wenn obiges Bad anstatt mit Kochsalz mit schwefelsaurem Natrium gesättigt wurde; in diesem Falle wurde die Elektrolyse bei 30^0 und 80^0 mit 0,2 und 0,3 Ampère pro qcm ausgeführt.

Ein anderes Bad wurde durch Auflösen von 15 g Chromalaun und 15 g Kaliumbichromat in 100 g Wasser bereitet.

Auch in diesem Falle konnten bei der obigen Stromdichte und wechselnder Temperatur, höchstens Spuren eines Chromniederschlages erhalten werden.

Andere Bäder ergaben nicht günstigere Resultate. Es genügt deshalb, die benutzten Bäder anzugeben und zu erwähnen, dass in allen Fällen durch rasche Bewegung der Kathode für gute Rührung Sorge getragen wurde.

Bad III. 15 g Chromalaun, 15 g Fluorammonium, 10 g konz. HCl, 100 g Wasser.

„ IV. 15 g Chromalaun, 15 g Bisulfat, 100 g Wasser. —

Diese Resultate stimmen auch mit gelegentlichen Angaben anderer Forscher überein, die ebenfalls beim Arbeiten nach den gegebenen Vorschriften keine Chromniederschläge bekommen konnten[1]). Danach kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das der französischen Akademie von Placet vorgelegte Kilogramm Chrom (S. 15) nicht auf dem angegebenen Wege erhalten worden sein kann oder dass wenigstens die zur Erzielung von guten Chromniederschlägen wesentlichen Bedingungen dort nicht angegeben worden sind.

Während bei den bisher beschriebenen Verfahren nur die Gewinnung von metallischem Chrom erstrebt und die Begleiterscheinungen des Verfahrens wenig oder gar nicht berücksichtigt worden sind, wird in dem jetzt zu besprechenden Patent der Elektro-Metallurgical Company Limited[2]) auf diese besonders Gewicht gelegt. Die Patentinhaberin geht von dem unzweifelhaft richtigen Gesichtspunkte aus, dass, wer einen wirtschaftlichen Nutzen erzielen will, ausser dem Aufwand an elektrischer Energie hauptsächlich zwei Punkte in Betracht ziehen muss, die wesentlichen Einfluss auf den Gestehungspreis des Metalles haben können, nämlich die zu verwendenden Anoden und die Natur und Menge der entstehenden Nebenprodukte. Da

1) Cowper-Coles, Chem. News **81**, 16. 1900; J. Férée, Bull. Soc. Chim. Paris [3], **25**, 617. 1901.

2) D. R.-R. Nr. 105847 vom 7. September 1898. Das entsprechende Engl. Patent Nr. 18743, 1898 geht unter den Namen Möller und Street.

für die Erzeugung von Chrom z. B. Platinelektroden viel zu teuer kommen, so empfiehlt es sich zur Elektrolyse Chromsulfatlösungen zu wählen, die die Anwendung von Bleianoden ermöglichen. Letztere werden nämlich mit einer Superoxydschicht überzogen, die sie längere Zeit vor der Zerstörung schützt, vorausgesetzt, dass der Gehalt an Schwefelsäure nicht die Konzentration überschreitet, die für Bleiakkumulatoren angemessen ist. Auf diesen Punkt wird man zu achten haben, wenn man sich eines Diaphragmas bedient und als Anodenflüssigkeit Schwefelsäure verwendet, die sich infolge der Elektrolyse allmählich konzentriert und deswegen in passender Weise verdünnt werden muss. Beim Fehlen von Diaphragmen muss der Schwefelsäuregehalt schon deswegen niedrig gehalten werden, um überhaupt einen Niederschlag von Chrom zu bekommen, und es liegt demgemäss in diesem Falle kein Grund vor, Vorsichtsmassregeln für Erhaltung der Elektroden zu treffen.

Das zweite Ziel, Nebenprodukte zu erhalten, die immerhin noch einen gewissen kommerziellen Wert haben, und zugleich ihre Menge auf ein Minimum herabzudrücken, will die Patentinhaberin auf folgende, ziemlich komplizierte Weise erreichen.

Man denke sich z. B. einen mit einem Diaphragma versehenen Elektrolysierapparat, dessen Anodenlauge aus Wasser besteht, das mit 5 Prozent seines Gewichtes an konzentrierter Schwefelsäure von 66 Grad B. angesäuert ist, während in der Kathodenflüssigkeit auf je 1,5 kg Wasser, 1,5 kg Natriumchromalaun und 1,5 kg schwefelsaures Natrium kommen. Erhitzt man diesen auf etwa 90^0 und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,4 Ampère pro qcm, so erhält man pro Ampèrestunde 40 g Chrom [1]. Mit fortschreitender Elektrolyse reichert sich nun einmal, wie schon vorhin erwähnt, die Schwefelsäure in der Anodenabteilung an, sodann wandert aber auch ausser Natriumsulfat Chromsulfat hinüber, das an der Anode zu Chromsäure oxydiert wird. Eine Analyse ergab, dass während der Erzeugung von 23,5 kg metallischen Chroms 0,562 kg Chromsäure (CrO_3) entstanden und 0,963 kg Natriumsulfat hinübergetreten waren.

Da nun, wie aus der Formel für Chromsulfat ersichtlich ist, neben 104 g Chrom stets 294 g Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden, so würde eine Fabrik, welche eine Tonne Chrom in 24 Stunden fabrizierte, auch nahezu 3 Tonnen Schwefelsäure von 66 Grad B. erhalten, jedoch in verdünntem Zustande und vermischt mit den andern erwähnten Nebenprodukten, also in ganz gering-

1) Augenscheinlich ein Druckfehler, im engl. Pat. steht 0,20 g (etwa 30 Prozent der Theorie).

wertiger Form. Um diese und andere Übelstände zu vermeiden, wird folgendermassen verfahren.

Man behandelt die Anodenlauge, nachdem sie sich an Chromsäure u. s. w. ziemlich angereichert hat, mit gasförmiger schwefliger Säure, reduziert dadurch die Chromsäure zu Chromsulfat, und konzentriert die Flüssigkeit bis auf etwa 30 Grad B., wodurch gleichzeitig die überschüssige schweflige Säure verdampft wird. Sodann giebt man so viel zweifach chromsaures Natrium hinzu, dass, unabhängig von dem gebildeten schwefelsauren Natrium, noch 2 CrO_3 für je zwei Äquivalente H_2SO_4 vorhanden sind[1]), und lässt dieses Gemisch in mehr oder weniger dünnem Strahl in ein bleiernes Gefäss abfliessen, welches stets einen Überschuss an geschmolzenem Schwefel bei etwa 130° enthält. Die Chromsäure oxydiert den Schwefel, und es bildet sich mit den schon erwähnten zwei Äquivalenten freier Schwefelsäure Chromsulfat. Dieses mit dem gebildeten Natriumsulfat ergiebt den Alaun. Nach Behandeln mit etwas Wasser und Filtration von dem überschüssigen Schwefel hat man demnach eine Lösung von Chromalaun (und schwefelsaurem Natrium), mit welcher der Elektrolysierapparat, wenn nötig, gespeist werden kann.

Die erste Behandlung mit schwefliger Säure kann man auch fortlassen, indem man der vorhandenen Menge Chromsäure bei Zusatz des Bichromates Rechnung trägt.

Bei der Betrachtung des Vorganges in der Kathodenabteilung findet man, dass dort natürlich eine immer stärker werdende Verarmung an Chromsulfat stattfindet, während der Gehalt an Natriumsulfat sich nur wenig ändert. Es ist klar, dass unter solchen Umständen bei Sättigung der Kathodenlauge mit Natriumchromalaun die Menge des schwefelsauren Natriums bald einen solchen Grad erreicht, dass der Gang des Prozesses unterbrochen wird.

Und zwar tritt dies, wie betont wird, sehr leicht ein, da zur Erzielung einer guten Ausbeute der Gehalt der Lösungen an freier Säure sorgfältig reguliert werden und die Masse des Natriumchromalauns und des Hilfssalzes, im vorliegenden Falle Natriumsulfat, im richtigen Verhältnis zu einander stehen muss. Ist dies nicht der Fall, so können folgende Erscheinungen auftreten:

Es bildet sich kein Niederschlag von Chrom, das Bad ist zu sauer. Man elektrolysiert dann einige Zeit, wodurch sich der

1) Der Ausdruck ist wenig klar; aus folgender Formel, nach der die Oxydation voraussichtlich verläuft, kann man das Verhältnis von Chromsäure zu Schwefelsäure entnehmen:

$$Na_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 + S = Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Säuregehalt von selbst vermindert, oder man neutralisiert mittels Chromhydroxyd oder einer andern Basis, bezw. eines Carbonates.

Es entsteht Chromoxyd an der Kathode, als Zeichen, dass Säurezusatz nötig ist.

Es ergiebt sich also die Notwendigkeit, das überschüssige schwefelsaure Natrium zu entfernen, was sich einfach dadurch erreichen lässt, dass man die warme Kathodenflüssigkeit abkühlt, wobei Natriumsulfat auskrystallisiert.

Wie ersichtlich, ist auf diese Weise ein dauernder Betrieb unter Ausnutzung der Nebenerzeugnisse gewährleistet. Wenn es beliebt, können einige Änderungen angebracht werden. Statt mit Chromalaun · kann der Apparat mit Chromsulfat gespeist werden, wodurch das schwefelsaure Natrium in Wegfall kommt. Ferner kann die in der Anodenabteilung entstehende Säure durch Chromhydroxyd neutralisiert und die ganze Anodenflüssigkeit dann später, wenn eine genügende Auswanderung an Chrom stattgefunden hat, auf die Kathodenseite gebracht werden. Zuvor ist nur noch die Reduktion der gebildeten Chromsäure durch schweflige Säure und weitere Neutralisierung mit Chromhydroxyd nötig. Oder es kann auch die Zugabe des gesamten Chromhydroxydes bis nach erfolgter Reduktion der Chromsäure verschoben werden.

Schliesslich wird erwähnt, dass sich der Prozess auch ohne Diaphragma, wenn auch schwieriger, ausführen lässt, und zur Reduktion der Chromsäure werden Alkali-, Erdalkali- oder Chromsulfid vorgeschlagen.

Die Patentansprüche lauten:

1. Verfahren zur Gewinnung von Chrom durch Elektrolyse von Chromsulfat enthaltenden Salzen unter Verwendung von Bleianoden, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Anodenabteilung abfliessende Flüssigkeit durch schweflige Säure reduziert und darauf mit geschmolzenem Schwefel behandelt wird, wonach durch Zusatz von chromsaurem Natrium Chromalaun gebildet wird, der der Kathodenabteilung zugeführt wird, wobei die Kathodenflüssigkeit zur Vermeidung einer Anreicherung des Natriumsulfats einer Cirkulation und Temperaturerniedrigung unterworfen wird.

2. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Anodenabteilung abfliessende Flüssigkeit nach der Reduktion durch schweflige Säure mit Chromhydroxyd gesättigt wird und darauf zur Speisung der Kathodenabteilung dient. —

Man hat, nachdem man sich durch diese Patentschrift hindurchgearbeitet hat, nicht das Gefühl, als ob es sich hier um ein durch

praktische Versuche erprobtes und rentabel befundenes Verfahren handelt.

An dieser Stelle sei auch eines Verfahrens derselben Gesellschaft — Electro-Metallurgical Company — gedacht, das die genaue Überwachung elektrolytischer Metallfällungen und speziell der Chromfällungen ermöglichen soll[1]). Die Gesellschaft hat bei ihren Versuchen (siehe auch Bunsen S. 1) gefunden, dass bei einem Chrombad mit schwefelsauren Salzen von bekannter Zusammensetzung und bei Innehaltung konstanter Stromstärke die Abänderung der Kathodenfläche eine Änderung der Natur des Niederschlages zur Folge hat. „So erhält man z. B. in demselben Bad und mit derselbe Stromstärke mit einer Stange von 8 mm Durchmesser einen Niederschlag von Oxyd, mit einer Stange von 15 mm Durchmesser einen schönen Niederschlag (von Chrommetall?), welcher sich mit guter Ausbeute verdickt. Mit einer Stange von 18 mm Durchmesser wird ein sich nicht verdickender Niederschlag erhalten, und schliesslich, wenn man sich einer Stange von 20 mm Durchmesser bedient, erhält man keinen Niederschlag. Die Zahlen sind nur beispielsweise angegeben; je nach der Zusammensetzung des Bades und dem Gehalt desselben an freier Säure sind sie ganz verschieden."

Man wird daher für ein gegebenes Bad, das von einer bestimmten Stromstärke durchflossen wird und einen guten Niederschlag auf eine 15 mm dicke Stange ergiebt, leicht einen Stangendurchmesser (Probestange) finden können, welcher in dem gleichen Bad einen sich nicht verdickenden Chromniederschlag erhält. Solange also die Zusammensetzung der Lösung keine wesentlichen Änderungen erleidet, wird der Chromniederschlag auf der ersten Elektrode sich in der gewünschten Weise vermehren, während das Gewicht der zweiten Elektrode, der Probestange, unverändert bleibt. Und umgekehrt, eine Gewichtsveränderung der Probestange wird ein Zeichen dafür sein, dass die Lösung sich geändert hat, der Chromniederschlag auf der ersten Elektrode also auch nicht mehr in der vorgeschriebenen Weise erfolgt, und ein Eingreifen des überwachenden Leiters notwendig ist.

Zum Zweck der selbstthätigen Alarmierung wird die Probestange an den einen Arm einer Wage gehängt und der andere mit einem Kontakt versehen, der den Stromkreis einer elektrischen Klingel schliesst, sobald die Stange ihr Gewicht vermindert oder auch vermehrt, je nach Wunsch. Um die Klingel zum Schweigen und den Elektrolyten wieder in den richtigen Zu-

1) D. R.-P. Nr. 104793 vom 7. September 1898.

stand zu bringen, muss man im ersten Fall das Bad neutralisieren, im zweiten ansäuern.

„Das Verfahren gestattet in genauer Weise die Erkennung des Zustandes des Elektrolyten und dadurch einen regelmässigen Gang des Apparates."

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Überwachung elektrolytischer Metallfällungen, gekennzeichnet durch die Anwendung einer Probestange, welche in dem Fällungsbad parallel geschaltet ist, wobei die Abmessungen der Stange so gewählt werden, dass für die gegebene Stromstärke und bei normalem Gehalt an Säure die Probestange nur mit einem leichten Überzug bedeckt wird, was durch Ausziehen derselben aus dem Bad oder durch ihre Verbindung mit dem Wagebalken, dessen einer Arm den Stromkreis einer elektrischen Glocke schliessen kann, beurteilt werden kann, indem entweder die Vermehrung des Säuregehaltes oder das Verschwinden des Metalles einerseits, die Verminderung des Säuregehaltes oder die Vermehrung des Metallüberzuges auf der Probestange anderseits das Senken des Wagebalkens und das Schliessen des Stromes herbeiführt. —

Die Reihe der Patentschriften über die elektrolytische Fällung von Chrom aus wässeriger Lösung ist damit erschöpft. Wir haben nur noch zwei wissenschaftliche Aufsätze über diesen Gegenstand zu verzeichnen.

J. Férée[1]) giebt an, dass er durch Elektrolyse einer Lösung, die 740 g Wasser, 100 g Chlorwasserstoff und 160 g krystallisiertes Chromchlorid enthielt, bei Anwendung einer Platinkathode stahlgraues 99,82 prozentiges Chrom erhalten habe (siehe auch unter Chromamalgam). Die Stromdichte betrug 0,15 Ampère pro qcm, die Spannung 8 Volt.

Einen silberweissen Niederschlag von schönerem Aussehen erhielt er aus einer Lösung von Chromchlorid-Chlorkalium; 266,5 g $CrCl_3 + 6 H_2O$ (1 Mol) und 223,5 g KCl (= 2 Mol) waren in einem Liter gelöst und Spannung und Stromdichte wie vorhin. Bei 15 qcm Kathodenoberfläche betrug das Gewicht des Niederschlages 3 g, was einer Stromausbeute von 45 Prozent entspricht.

Verfasser spricht sich tadelnd darüber aus, dass oftmals Verfahren zur elektrischen Chromdarstellung ohne genaue Angaben beschrieben seien (vergl. die vorhergehenden Kapitel) und erwähnt, dass er sich vergebens bemüht habe, aus einer mit Schwefelsäure

1) Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**, 617, 1901.

angesäuerten Lösung von Chromsulfat, die mit Alkalisulfat versetzt war, Chrom zu erhalten, wie Placet es gewonnen haben will (s. Seite 17).

Das elektrolytisch gewonnene Metall besitzt eine grosse Härte und ist bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. In Rotglut bedeckt es sich mit einer leichten Schicht von grünem Oxyd.

Weder durch konzentrierte Schwefelsäure, noch durch Salpetersäure wird es angegriffen und ist ohne Einwirkung auf konzentrierte Lösungen von Kaliumhydroxyd.

Einige weitere Angaben über das elektrolytisch niedergeschlagene Chrom findet man bei Cowper-Coles[1]). Nach ihm ist die Belastung einer Diamantspitze mit 0,07 g nötig, um Chrom (auf Kupfer niedergeschlagen) zu ritzen. Elektroplattiertes Nickel erforderte z. B. 0,01 g, elektroplattiertes Palladium 0,066 g, ein glänzender Palladiumniederschlag 0,09 g. Geschmolzenes Chrom soll wesentlich härter sein.

Die Fähigkeit, das Licht zu reflektieren, wurde beim Chrom sehr bald durch Anlaufen geschwächt, und zwar unter denselben Verhältnissen viel stärker als beim Silber, Platin und Palladium. In hochpoliertem Zustande ist sein Reflexionsvermögen gleich dem des Silbers.

Bei Gelegenheit dieser Beschreibung macht Cowper-Coles die Angabe, dass er schon vor langer Zeit Versuche zur elektrolytischen Darstellung von Chromlegierungen gemacht und darauf im März des Jahres 1884 ein Patent erhalten habe, das ich aber nicht habe ausfindig machen können. Er stellte Chromlegierungen dar, indem er Chromverbindungen mit Holzkohle in einem geschlossenen Tiegel erhitzte, auf die reduzierte Masse $2\,^1/_2$ Teile Kupfer und nachher 1 bis $1\,^1/_2$ Teile geschmolzenes Zinn goss, das Ganze granulierte, wieder schmolz und in die gewünschten Formen goss. „Die geformten Platten werden als Anoden in einer Lösung benutzt, die durch Auflösen von je einem engl. Pfund (= 0,454 kg). Cyankalium und Ammoniumkarbonat in einer Gallone (= 4,543 Liter) auf 150° F. (= 53° C.) erhitzten Wassers erhalten war, bis ein guter Niederschlag auf der Kathode entstand, bei geringer Stromdichte." Man muss gestehn, dass diese Angaben etwas dürftig sind.

Weiterhin berichtet er auch über eigene neue Versuche. Er erhielt einen schönen glänzenden Niederschlag von Chrom aus einer Lösung von 25 Teilen Chromchlorid auf 75 Teile Wasser, wenn er die Lösung bei 75° C. mit einer Stromdichte von 40 bis 50 Ampère pro engl. Quadratfuss (= 0,305 + qm) elektrolysierte. In der Kälte wurde kein Metall, sondern nur ein schwarzer, nicht haftender

1) Chem. News **81**, 16, 1900.

Niederschlag bekommen; die Spannung betrug 4 Volt. An beiden Elektroden fand Gasentwicklung statt. Gute Niederschläge konnten nur bei überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erhalten werden, die das niedergefallene Oxyd löste und die Lösung klar hielt; hiernach scheint auch die vorher erwähnte Chromchloridlösung sauer gewesen zu sein.

Aus einer Lösung, die auf 100 Teile Wasser 100 Teile Chromalaun und 12 Teile Baryumsulfat (Kaliumsulfat?) enthielt, konnte weder in der Kälte noch in der Wärme bei Stromdichten, die zwischen 15 und 90 Ampère pro Quadratfuss schwankten, Chrom erhalten werden. Als Anode diente Kohle und Platin, als Kathode Kupfer. Die Spannung betrug etwa 4 Volt.

Im Jahre 1901 erschien schliesslich eine Arbeit von B. Neumann [1]), in der die verschiedenen Bedingungen festgestellt wurden, die für die Chromausscheidung von Bedeutung sind. Er geht dabei rationell vor, indem er den Einfluss von Stromdichte, Konzentration und Temperatur bei verschiedenen Lösungen einzeln berücksichtigt. Seine Ergebnisse sind deswegen von Wichtigkeit, und wir wollen uns näher mit ihnen beschäftigen.

Die Versuche wurden von G. Glaser unter Benutzung von Diaphragmen ausgeführt; der Kathodenraum enthielt die Chromlösung, der Anodenraum Mineralsäure oder Salzlösungen. Als Kathode diente gewöhnlich Kohle, doch haftete das ausgeschiedene Chrom auch auf Metallen, wie Platin, Messing, Blei; als Anode diente je nach der Lösung Blei, Platin, Kohle. Starke Bewegung der Kathodenlauge ist für die Erzielung brauchbarer Niederschläge wichtig, weil sonst bei den benutzten hohen Stromdichten die Lösung an der Kathode zu stark verarmt und dann nur Oxyduloxyd, und nicht Metall fällt.

Stromdichte in Ampère pro Quadratcentimeter	Abgeschiedenes Produkt	Stromausbeute in Prozent
0,009	Oxyduloxyd	
0,018	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyd	
0,036	Metall vermischt mit Oxyduloxyd	
0,045	Dünne Metallschicht, auf der sich später Oxyduloxyd absetzt	5,4
0,072	Metall mit geringen Mengen Oxyduloxyd	23,4
0,091	Reines Metall	38,4
0,137	Reines Metall mit Ansatz von Krystallen	38,0
0,182	Reines Metall, grösstenteils krystallisiert	38,6

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 656, 1901; Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der D. E. G. zu Freiburg i. B.

Zuerst wurden Chromchloridlösungen von einem Gehalt von 100 g Chrommetall im Liter bei Zimmertemperatur elektrolysiert, mit dem aus vorstehender Tabelle ersichtlichen Erfolg.

Variiert man bei gleichbleibender Stromdichte die Temperatur, so zeigt sich, dass die Niederschläge nur bis 50 ⁰ gut bleiben, über 50⁰ scheidet sich Chrom als schwarzes Pulver ab; die Ausbeute ändert sich wenig.

Die Änderung der Konzentration ergiebt folgendes Bild;

Konzentration in Gramm Chrom pro Liter Lösung	Abgeschiedenes Produkt	Stromausbeute in Prozent
210	Metallpulver mit Chromchlorür vermischt	
184	" " " "	
158	Reines Metall	56,6
135	" "	49,0
105	" "	38,4
79	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyd	
53	Oxyduloxyd und Wasserstoff	
26	Spur Oxyduloxyd, starke Wasserstoffentwicklung	

Die Stromdichte, bei der die Versuche ausgeführt sind, ist nicht besonders angegeben, wahrscheinlich lag sie zwischen 0,09 und 0,18 Ampère pro qcm.

Hinzugefügt ist die unverständliche Bemerkung, dass es gelingt, die Ausbeute, die hier nur die Höhe von etwa 57 Prozent erreicht, durch Änderung der Anodenlösung bis zu 89,5 Prozent zu steigern. Oder soll es heissen durch Änderung der Kathodenlösung?

Alle vorstehenden Messungen sind an Chloridlösungen gemacht worden; Sulfat- und Acetatlösungen ergeben dasselbe Bild, nur verschieben sich bei der Konzentrations- und Stromdichtetabelle die Werte für die metallische Ausscheidung. Die besten Verhältnisse für Sulfatlösung waren 65 bis 85 g Chrom im Liter, 0,13 bis 0,20 Ampère Stromdichte, wobei die Stromausbeute 84,6 Prozent erreichte. Der Einfluss der Temperatur war, wie beim Chlorid, geringfügig, im günstigsten Falle stieg die Stromausbeute auf 86,2 Prozent.

Die Acetatlösungen gaben nur mangelhafte Niederschläge und sehr dürftige Stromausbeuten.

Bezüglich der Eigenschaften des Elektrolytchroms wird angegeben, dass das Chrom die Neigung hat, ähnlich wie Nickel, in dünnen Blättchen abzuspringen. Trotzdem lassen sich mehrere millimeter dicke blanke Überzüge auf der Kathode herstellen. Lässt man

die Kathode selbst stark rotieren, so erhält man mehrere millimeter starke traubige Gebilde mit krystallinischen Auswüchsen. Auf dem Bruch dickerer glatter Stücke ist deutlich eine schalige Struktur zu erkennen, die wohl von zwischengelagerten dünnen Häutchen von Oxyduloxyd herrührt. Das Metall ist hellgrau, mattglänzend und ähnelt blankem Stahl. In dünnen Schichten sieht es silberartig aus. Seine Reinheit ist sehr gross, nur 0,1 bis 0,2 Prozent Eisen wurde gefunden, während das Handelschrom nur eine Reinheit von 97 bis 98 Prozent im Durchschnitt haben dürfte, wenn sich auch reinere Sorten herstellen lassen. Das Elektrolytchrom ist hart und spröde und zeigt ebenso wie das Goldschmidtsche zwei verschiedene Zustände, den aktiven (unedlen) und passiven (edlen), die sich künstlich erzeugen und vernichten lassen. Frisch aus dem Bade genommen ist es aktiv, wird beim Liegen an der Luft allmählich passiv und kann nach den von Hittorf angegebenen Methoden leicht wieder aktiv gemacht werden.

Periodische Erscheinungen traten beim Lösen, soweit es sich feststellen lies, nicht auf, was durch die Annahme, dass die periodischen Erscheinungen durch irgend ein fremdes Element im Chrommetall hervorgebracht werden, erklärt wird.

Die Werte der Potentialsprünge in absoluter Zählung vom Elektrolytchrom in normaler Chromsulfatlösung waren 0,258, in normaler Chromchloridlösung 0,241, während die entsprechenden Zinkwerte 0,524 und 0,503 und die Kadmiumwerte 0,162 und 0,174 sind. Das (aktive) Chrom steht also in der Spannungsreihe, wie schon von Hittorf bemerkt, zwischen Zink und Kadmium.

Als Zersetzungswert ergab sich für fünffach normale Sulfatlösung 1,90 Volt, für achtfach normale Chloridlösung 1,69 Volt. Für praktische Zwecke war mindestens die doppelte Spannung nötig.

In der sich an diesen Vortrag anschliessenden Diskussion erwähnte H. Goldschmidt, dass er früher ebenfalls in ähnlichen Apparaten Versuche zur Abscheidung von Chrom angestellt hätte. Salzsaure und auch essigsaure Lösungen, letztere mit schlechterem Erfolge, wurden verwandt; als Kathode diente ein Eisenrohr, das um seine Achse in schnelle Rotation versetzt wurde, als Anode Retortenkohle, die in Salzsäure resp. angesäuerte Chromchloridlösung tauchte. Zur Verbesserung der Rührung wurde noch ein Propeller in der die Kathodenflüssigkeit enthaltenden Thonzelle an dem unten geschlossenen Eisenrohr angebracht. Bei Stromdichten von 0,1 bis 0,4 Ampère pro qcm Kathodenoberfläche wurden eigenartig gerippte, resp. gefurchte, sehr spröde, leicht ablös-

bare Schichten von einigen Millimetern Dicke von metallischem Chrom erhalten, das sich aber nie ganz frei von Sauerstoff erwies; es war besonders auf der Oberfläche der Rippen metallisch glänzend. „Herr Dr. Neumann ist entschieden mit seinen Experimenten weiter gekommen als ich, da er die günstigsten Bedingungen genauer erforscht hat; auch habe ich viel schlechtere Stromausbeuten als Dr. Neumann erhalten. — Ich habe aber damals diese elektrolytischen Untersuchungen deshalb völlig bei Seite gelegt, weil Kalkulationen ergaben, dass, selbst bei hoher Stromausbeute, diese Methode, soweit sie zur Chromdarstellung in Aussicht genommen war, infolge des komplizierten Apparates und des hohen Stromverbrauchs, verursacht durch die hohe Spannung am Bade, sich für die Technik zu teuer stellen würde."

Erwähnenswert ist auch eine spätere Äusserung desselben Redners. „Das Chrom ist, wie Ihnen bekannt geworden, ein in gewisser Beziehung edles Metall, da es sich an der Luft besser als Nickel hält, besser sogar als Kobalt. Leider ist es bisher nicht gelungen, eine festhaftende elektrolytische Chromierung hervorzubringen. Wenn es gelingen würde, metallische Gegenstände mit einer dünnen Haut von Chrom zu überziehen, wie dies mit Nickel so vielfach geschieht — neuerdings werden auch elektrolytische Zinkniederschläge erfolgreich hergestellt — so würde, glaube ich, vielen Zweigen der Technik, auch der Kunstindustrie, ein grosser Dienst geleistet werden. Es mag vielleicht ein kleiner Schritt zur Erreichung dieses Zieles damit gethan werden, dass man lösliche Anoden aus Chrom verwendet, mit deren Hilfe man demnach ein konstantes elektrolytisches Chrombad herstellen kann. Weiter voran bringen uns aber sicher die soeben gehörten Untersuchungen des Herrn Dr. Neumann, die wohl die Grundlage zu einer technisch brauchbaren Chromierung geben könnten, schwerlich aber, wie gesagt, zu einer Chromdarstellung. Voraussichtlich müsste sich ein auf Eisen hergestellter Chromüberzug ebenso gut halten, wie ein solcher von Zink."

In Bezug auf den letzten Punkt wurde von Ostwald die Befürchtung geäussert, dass, selbst wenn es gelänge, Eisen mit Chrom zu überziehen, das Chrom kaum zu erhalten sein würde, da es bei Berührung mit diesem Metall wieder aktiv würde. „Also die Gefahr beim Chrom liegt darin, dass, wenn es darauf regnet, die Wasserstoffentwicklung anfängt, und dann können wir das Chrom von unserem verchromten Fahrrade im Taschentuche nach Hause tragen."

Wenn auch dieser Umstand jedenfalls der Beachtung wert ist, so dürfte die Befürchtung in so hohem Masse wohl nicht begründet sein. Denn Chrom ist selbst im unedlen Zustande noch edler als Zink.

Wie schon bemerkt, ist von Hittorf festgestellt worden, dass das Chrom in zwei Zuständen vorkommt, einem aktiven, in dem es zwischen Zink und Kadmium, und einem passiven, in dem es dem Silber nahe steht; er giebt auch die Umstände an, unter denen das Chrom aktiv, bezw. passiv wird. Ich darf mich hier damit begnügen, auf diese Arbeit, die leicht zugänglich ist und nicht in den Rahmen unserer Betrachtungen fällt, hinzuweisen[1]); desgleichen auf die Arbeit von Ostwald: „Über die periodischen Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren“[2]), und die sich an letztere anschliessende Abhandlung von Brauer[3]) „Über das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren.“

b) Bei hohen Temperaturen.

(Siehe auch Seite 15 und 16.)

Nicht viel später als das erste Patent zur elektrolytischen Gewinnung von Chrom aus wässeriger Lösung genommen wurde, finden wir auch schon in einer Patentschrift[3]) die Gewinnung von Chrom bei hohen Temperaturen mit Hilfe des elektrischen Stromes erwähnt. Die geschützte Erfindung erstreckt sich auf das Schmelzen und die Reduktion von Erzen, die mit Hilfe des elektrischen Stromes erhitzt wurden, zur Erzeugung von Aluminium oder seiner Legierungen, sowie anderer Metalle oder Metalllegierungen von mehr oder weniger strengflüssigem Charakter, wie Bor, Silicium, Calcium, Chrom, Titan u. s. w., Eisen und Stahl. Schmilzt und erhitzt man das Erz, gewöhnlich Oxyde, mittels des elektrischen Stromes, so wird es zersetzt, und der freigewordene Sauerstoff greift Gefäss und Elektroden heftig an, was grosse Kosten verursacht. Dies wird nun vermieden durch Einführung eines reduzierenden „gasförmigen Agens“ in der Art, dass sich der Sauerstoff, bezw. der schädliche Bestandteil mit dem Reduktionsmittel vereinigt, so dass die Elektroden geschützt werden.

Bei Oxyden können z. B. Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, insbesondere gewöhnliches Leuchtgas, genommen werden.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 729. 1898; **30**, 481. 1899; **34**, 385. 1900.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 33 und 204. 1900.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 441, 1901.
4) Engl. Patent Nr. 9361 vom 17. Juni 1890. Thomas Leopold Wilson.

Die Manipulation bei der Herstellung von Aluminium- und Aluminiumbronze, bei der die Erfindung in erster Linie Anwendung finden sollte, wird ausführlich beschrieben, worauf wir nicht weiter einzugehen brauchen. Es genügt, die für uns wesentlichen Patentansprüche hierher zu setzen.

1. Der hierin beschriebene Reduktionsprozess für Metalle oder Erze, darin bestehend, dass man sie vermittelst des zwischen dem Metall oder Erz und einer Elektrode übergehenden elektrischen Lichtbogens zum Schmelzen erhitzt und ein reduzierendes Agens zwischen die Stelle, an der der Sauerstoff, bezw. ein anderes störendes Agens frei wird, und die glühende gefährdete Elektrodenoberfläche einführt, um letztere vor Zerstörung zu schützen, im wesentlichen in der oben beschriebenen Art.

2. Der hierin beschriebene Reduktionsprozess für Metalle oder Erze, darin bestehend. dass man sie vermittelst des zwischen dem Metall oder Erz und einer oberhalb befindlichen Elektrode übergehenden elektrischen Bogens zum Schmelzen erhitzt und ein reduzierendes Agens abwärts in den Bogen zwischen die Stelle, an der der Sauerstoff, bezw. ein anderes störendes Agens frei wird, und die glühende gefährdete Elektrodenoberfläche einführt, um letztere vor der Zerstörung zu schützen, im wesentlichen in der oben bescbriebenen Art.

3. Der hierin beschriebene Reduktionsprozess für Metalle oder Erze, darin bestehend, dass man sie vermittelst des zwischen dem Metall oder Erz und einer oberhalb befindlichen Elektrode übergehenden elektrischen Bogens zum Schmelzen erhitzt und ein reduzierendes Agens abwärts in den Bogen durch bezeichnete Elektrode einführt, wobei das Gas gleichmässig rund um ihr glühendes Ende streicht und in schützendem Strom, die Elektrode allseitig umhüllend, emporsteigt, im wesentlichen in der im einzelnen beschriebenen Art und zu bezeichnetem Zweck.

4. Der hierin beschriebene Reduktionsprozess für Metalle oder Erze, darin bestehend, dass man sie der Hitze eines elektrischen Bogens unterwirft, der zwischen einer unter dem Metall oder Erz vorhandenen positiven und einer darüber befindlichen negativen Elektrode übergeht, und ein reduzierendes Gas in den Bogen durch bezeichnete negative Elektrode einführt, wobei das Gas mitten durch den Gasstrom geht, der von dem unterhalb befindlichen positiven Bad gegen die negative Elektrode geschleudert wird und so die Elektrode vor Zerstörung bewahrt, im wesentlichen wie vorher ausgeführt.

5. Der hierin beschriebene Prozess zur Reduktion von Aluminium oder anderen Metallen aus strengflüssigen Erzen und zur Herstellung von Legierungen dieser Metalle, darin bestehend, dass das Erz vermittelst eines elektrischen Bogens zum Schmelzen erhitzt wird, in Gegenwart eines geschmolzenen Bades des zu legierenden unedlen Metalles, und dass der elektrische Strom von benanntem Bade als Anode zu einer darüber befindlichen Kohlenkathode geht, bei Anwesenheit eines reduzierenden Agens, das sich mit dem frei gewordenen Sauerstoff, bezw. einem anderen aus der Zersetzung des Erzes sich entwickelnden Agens verbindet, im wesentlichen in der vorher beschriebenen Art.

6. Der verbesserte elektrische Ofen zur Reduktion strengflüssiger Erze, bestehend in einem Schmelztiegel, welcher mit einer Stromzuleitung verbunden ist, die zur Zuführung des elektrischen Stromes zum Tiegelinhalt dient, einer röhrenförmigen Elektrode, die abwärts in besagten Tiegel ragt, und einer Quelle für reduzierende Gase, die mit der Elektrode in Verbindung steht und das Gas durch letztere in den Tiegel sendet, um das weissglühende Ende der Elektrode zu umhüllen und zu schützen, im wesentlichen in der zuvor beschriebenen Art. —

Mit der Herstellung von Chrom als Hauptgegenstand befasst sich ein im Jahre 1893 von der Firma Friedrich Krupp in Essen genommenes Patent[1]): Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem Chrom dient eine Anode aus unreinem kohlenstoffhaltigen Rohmetall, in der Form wie die Technik es liefert; leitet man unter Verwendung von z. B. geschmolzenem Chlornatrium als Elektrolyten einen elektrischen Strom hindurch, so wird die Anode durch das Chlor in Metallchloride übergeführt, die sich in der Schmelze auflösen, während an der Kathode eine Abscheidung von metallischem Natrium stattfindet. Letzteres muss, da es bei Berührung mit dem gelösten Metallchlorid das Metall aus der Lösung wieder ausfällen würde, unschädlich gemacht werden. Hierzu werden verschiedene Wege angegeben.

Man kann z. B. den negativen Pol mit einer Thonzelle umgeben, bezw. ein unangreifbares Diaphragma zwischen die beiden Pole bringen, oder die Elektrolyse in einem U-förmigen Rohr aus feuerfestem Material vollziehen. Auch kann man das ausgeschiedene Natrium durch entsprechende Erhitzung verdampfen oder durch einen Chlorstrom wieder in Chlornatrium zurückverwandeln.

---

1) D. R.-P. Nr. 81225 vom 1. Juni 1893.

Sobald eine genügende Menge Metall sich gelöst hat, entfernt man von der Kathode alles dort noch vorhandene Natrium, bezw. Natriumoxyd auf passende Weise und erhält dann bei weiterer Elektrolyse die reinen Metalle oder Legierungen, während gleichzeitig am positiven Pol immer neues Metall gelöst und die Zusammensetzung des Bades konstant erhalten wird. Bei Verwendung von unreinem Ferrochrom als Anode soll reines Ferrochrom gewonnen werden können; ein Gleiches gilt für andere Metalle und Legierungen.

An Stelle von Chlornatrium können auch andere, bei Rotglut schmelzenden Haloïdverbindungen, und, falls diese zur Verfügung stehen, auch direkt die Haloïdverbindungen der zur Elektrolyse kommenden Hüttenprodukte in der gewünschten Konzentration genommen werden.

Der Patentanspruch lautet: Ein elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von reinem Chrom- und Manganmetall und reinen Chrom- und Manganlegierungen auf feurigflüssigem Wege, dadurch gekennzeichnet, dass die kohlenstoffhaltigen Metalle und Legierungen der beiden genannten Metalle in einer leichtflüssigen Schmelze von Haloïdverbindungen als Anoden benutzt werden und die reinen Metalle, bezw. Legierungen an der Kathode zur Ausscheidung gelangen. —

Die Herstellung von reinem Chrom dürfte auf dem angegebenen Wege nicht ohne weiteres gelingen, denn die metallischen Verunreinigungen des Rohmetalles werden sich zum grossen Teil in dem elektrolytisch ausgeschiedenen Chrom wiederfinden.

Überhaupt scheint der Begriff der Reinheit etwas weit gefasst zu sein, indem schon das Fehlen von Kohlenstoff als genügend angesehen wird, um den Kathodenniederschlag als „rein“ zu bezeichnen. Denn was vom reinen Chrom gesagt ist, gilt auch für seine Legierungen; ausser dem zu legierenden Metall werden auch noch andere Metalle sich ausscheiden.

Bei fortlaufendem Betriebe dürfte sich ferner bald eine starke Verunreinigung des Bades störend bemerkbar machen, und ob die Auflösung der Anoden sich dauernd glatt und ohne erhebliche Spannungserhöhung vollzieht, ist auch nicht völlig sicher.

Bessere Resultate dürfte man auf dem Wege erhalten, den Moissan in zwei Abhandlungen[1]) geschildert hat. Er erhitzte

1) Compt. rend. **116**, 349. 1893 und **119**, 185. 1894. Siehe auch Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 559. 1896. Eine Form des Ofens, bei der das Rohmaterial durch ein hohles, zweckmässig etwas geneigtes Kohlenrohr, das etwa 1 cm unterhalb des Lichtbogens endigt, in den Schmelzraum geführt wird, ist Compt. rend. **117**, 679 beschrieben.



eine Mischung von calciniertem Chromoxyd und Kohlenstoff im elektrischen Ofen und erhielt einen glänzenden und vollkommen geschmolzenen Regulus. Bei 350 Ampère und 50 Volt war die Operation in 8 bis 10 Minuten beendet; der Regulus hatte ein Gewicht von 100 bis 110 g. Bei 30 Volt und 50 Ampère erhielt er in 30 bis 40 Minuten einen Regulus von 10 g.

Dieser haftete am Tiegel und enthielt mehr oder weniger Kohlenstoff, je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung. Der Kohlenstoffgehalt der analysierten Stücke schwankte zwischen 8,6 und 12,8 Prozent. Durch eine weitere Operation liess sich die Chrommasse reinigen: sie wurde in grosse Stücke zerschlagen, in einen Kohletiegel gebracht, der sorgfältig mit Chromoxyd ausgefüttert war, und mit Chromoxyd bedeckt. Sodann wurde diese Mischung der Hitze des elektrischen Bogens ausgesetzt, wobei das auf der Oberfläche befindliche Oxyd und auch das Metall schmolzen und letzteres nach und nach seinen ganzen Kohlenstoffgehalt verlor; wenigstens blieb beim Erhitzen im Chlorstrom keine Spur Kohlenstoff zurück.

Wie das Chromoxyd, so konnte auch der natürliche Chromeisenstein $FeOCr_2O_3$, und zwar zu einer Chromeisenlegierung, reduziert werden; es genügte, dieses Material in grobes Pulver zu zerreiben, eine entsprechende Menge Kohle hinzuzufügen und das Ganze im elektrischen Ofen zu erhitzen. Moissan operierte mit 2 kg Substanz und 1000 Ampère bei 60 Volt und erhielt in wenigen Minuten einen vollständig geschmolzenen Klumpen von Ferrochrom von folgender Zusammensetzung: 60,9 Prozent Chrom, 31,6 Prozent Eisen, 6,1 Prozent Gesamt-Kohlenstoff, 1,1 Prozent Silicium. Er schlägt vor, dieses Produkt zur Herstellung von Alkalibichromaten zu verwenden, indem man das grobgepulverte Ferrochrom in ein Bad von geschmolzenem Kalium- oder Natriumnitrat einträgt; es würde dann unlösliches Eisenoxyd und lösliches Alkalichromat entstehen.

In seiner zweiten Note erklärt Moissan, dass das auf dem beschriebenen Wege hergestellte reine Chrom „mit Sauerstoff gesättigt und somit vom Standpunkt des Metallurgen aus verbrannt sei". Er versuchte deshalb eine andere Reinigungsart, indem er das Metall — in Mengen von 0,5 bis 1 kg — mit Kalk zusammenschmolz. Dieser nahm auch den grössten Teil des Kohlenstoffes auf, unter Bildung von Calciumcarbid; aber im Chrom, das übrigens bei diesem Kohlenstoffgehalt schöne würfel- und oktaederförmige Krystalle bildete, verblieb ein Rest von 1,5 bis 1,9 Prozent, der,

wie angegeben wird, sich nicht entfernen liess. „Wir beobachteten in der That, dass eine umgekehrte Reaktion eintrat, in Gegenwart des flüssigen Kalkes und der Ofengase, wenn das Chrom genügend rein war. Das ganze Metall wurde in eine sehr gut krystallisierte Doppelverbindung von Chromoxyd und Kalk übergeführt[1]."

Schliesslich wurde dieses sich leicht bildende Doppeloxyd zur Reinigung benutzt; es wurde mit ihm ein Tiegel aus Kalk ausgefüttert und mitten darin der kohlenstoffhaltige Regulus von neuem geschmolzen. Nach dem Erkalten erhielt man ein glänzendes Metall, das sich leicht feilen und polieren liess und bei der Analyse keine Spur Kohlenstoff mehr zeigte.

Zu diesem Verfahren bemerkt Borchers[2]): „Diese Frage (der Raffination) hat Moissan in sehr geschickter Weise durch Übertragung des basischen Martin-Verfahrens aus dem Stahlwerksbetriebe auf die Chromraffination gelöst. Durch Erhitzen von Kalk mit Chromoxyd stellt er sich zunächst eine basische Substanz her, welche sowohl zur Oxydation, wie zur Verschlackung der Verunreinigungen zu dienen hat. Wird mit diesem Calciumchromite der Herd eines elektrischen Schmelzofens ausgefüttert, in welchem man dann das kohlenstoff- und siliciumhaltige Metall einschmilzt, so werden die Verunreinigungen ganz wie beim Martin-Verfahren durch Eisenoxyde, hier durch Chromoxyd oxydiert und damit entfernt.

Nähere Angaben über die Kosten dieses Verfahrens sind noch nicht bekannt geworden. An der Ausführbarkeit im grossen ist kaum zu zweifeln; nur würde ich dann das Rohchrom, ohne die zum Schmelzen nötige Wärme aufzuwenden, also als kohlenstoffhaltiges Metallpulver entweder in Tiegelöfen oder in den elektrischen Widerstandsöfen herstellen, um die Kosten dadurch wesentlich zu verringern."

Bei dieser Gelegenheit weist Moissan darauf hin, dass man geschmolzenen Kalk auch zur Raffinierung von technischem Ferrochrom im elektrischen Ofen verwenden könne. So hat er z. B. gefunden, dass ein technisches Ferrochrom mit 7,3 Prozent Kohlenstoff nach einmaligem Schmelzen unter einer Schicht von geschmolzenem Kalk nur noch 5 Prozent davon enthielt und nach einer zweiten Schmelze nur noch 0,1 Prozent; man kann damit als technisches Produkt eine grosse Menge Chrom in Stahl einführen, ohne den Kohlenstoffgehalt zu erhöhen. Er ist der Meinung, dass sich diese Erfahrungen in der Industrie voraussichtlich werden verwerten lassen.

1) Moissan, Der elektrische Ofen, 1897, S. 196.

2) Elektrometallurgie, 2. Aufl., S. 347.

Da die Eigenschaften des reinen Chroms zu kennen mitunter von Wichtigkeit sein kann, so seien folgende Angaben gemacht, um so mehr, als sie zum Teil den in den Lehrbüchern vorhandenen widersprechen.

Die Dichte beträgt bei 20^0 6,92. An der Spitze der blauen Lötrohrflamme verbrennt es schnell und unter viel lebhafterem Funkensprühen als das Eisen; den Rückstand bildet ein rundes Stück geschmolzenen Chromoxydes. Bemerkenswert ist übrigens, dass der kohlenstoffhaltige Regulus viel schwerer verbrennt, wiewohl er niedriger schmilzt; der Schmelzpunkt des reinen Chroms liegt über dem des Platins.

Im elektrischen Ofen geschmolzenes Chrom stellt eine leicht bewegliche glänzende Flüssigkeit, ähnlich dem Quecksilber, vor; man kann es in eine Form giessen. Bei Verwendung von 1000 Ampère und 70 Volt wurden gelegentlich in einem passenden Ofen 10 kg (nicht ganz reinen) Chroms auf einmal geschmolzen.

Ganz reines, eisenfreies Chrom übt keine Wirkung auf die Magnetnadel aus. Seine Politurfähigkeit ist gross und seine Härte geringer als die des Quarzes; Glas wird nur sehr schwierig geritzt. Viel härter ist kohlenstoffhaltiges Chrom. Das Karbür CCr_4 ritzt, wenn auch schwierig, Quarz, das Karbür $C_2 Cr_3$ den Topas, und der feinkörnige Regulus, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen 1,5 und 3 Prozent schwankt, kann sogar nur von Schleifsteinen, die mit Diamanten besetzt sind, bearbeitet werden.

Kohlensäure und Feuchtigkeit haben auf den Chromregulus bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Einwirkung, während reines, gut poliertes Chrom eine oberflächliche, leichte Oxydation erfährt. Im allgemeinen kann es als unveränderlich an der Luft bezeichnet werden. Im Sauerstoff auf 2000^0 erhitzt, verbrennt es unter glänzendem Funkensprühen. Erhitzt man Feilicht auf 700^0 in Schwefeldampf, so wird es glühend und verwandelt sich in Chromschwefel.

Erhitzt man ein Gemisch von reinem Chrom und Kohle, so bildet sich bei heftigem Gebläsefeuer das in Nadeln krystallisierende Karbür CCr_4, während bei der Temperatur des elektrischen Ofens $C_2 Cr_3$ entsteht.

Bor und Silicium verbinden sich mit Chrom in der Hitze des elektrischen Ofens zu schön krystallisierenden Verbindungen von grosser Härte und grosser Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagentien.

Gasförmiger Chlorwasserstoff wirkt bei Rotglut unter Bildung von Chromchlorür ein; wässerige Chlorwasserstoffsäure greift das Metall in der Kälte sehr langsam, schneller in der Hitze an; als Anode verwendet, löst es sich auch in verdünnter Säure auf, die sonst nur beim Sieden einen Angriff erkennen lässt. Genauere Angaben über das Verhalten des Chroms gegen Säuren und bei der Verwendung als Elektroden, über seinen „passiven" und „aktiven" Zustand u. s. w. gab einige Jahre später Hittorf (siehe S. 28).

Bei 1200° verwandelt sich das Chrom in einem Schwefelwasserstoffstrome gänzlich in ein Sulfür von krystallinischem Aussehen; in Kohlensäure bedeckt es sich bei dieser Temperatur nur oberflächlich mit einer Schicht von grünem Oxyd, gemischt mit Kohle; Kohlenoxyd zersetzt es, wobei sich an der Oberfläche ein Niederschlag von Cr_2O_3 bildet, bei gleichzeitiger Karburierung, ein Umstand, der die Schwierigkeiten erklärt, denen man begegnet, wenn man Chrom in einem Kalktiegel raffinieren will.

Von geschmolzenem Kalihydrat wird das Chrom nicht merklich angegriffen, dagegen verbrennt es mit prächtigem Glanze, in Berührung mit geschmolzenem Salpeter oder, noch besser, mit Kaliumchlorat bei Rotglut.

Schliesslich wird auf die interessanten Eigenschaften einiger Legierungen hingewiesen. So zeigt reines Kupfer, dem etwa 0,5 Prozent Chrom zugesetzt ist, einen nahezu doppelt so hohen elektrischen Widerstand und ist bei guter Politurfähigkeit den Einflüssen feuchter Luft gegenüber beständiger als ohne diesen Zusatz. —

Von ‚weiten Gesichtspunkten' ausgehend, liessen sich 1896 zwei Russen, A. Koryscheff und S. Demmenie, ein sehr allgemeines Verfahren zur direkten Herstellung von Eisen, Chrom und analogen Metallen aus ihren Sauerstoff-, Schwefel-, Arsen- u. s. w. Verbindungen, durch ein englisches Patent[1]) schützen, und da sie sich auch der elektrischen Energie hierbei bedienten, so soll aus der sehr umfangreichen und mit vielen Zeichnungen versehenen Patentschrift das für uns Wesentliche wiedergegeben werden. Auf die Konstruktion des ebenfalls unter Patentschutz gestellten neuen metallurgischen Schmelzofens brauchen wir jedoch nicht näher einzugehen.

Die beiden Verfasser betonen, dass das Studium der „pyrochemischen Lösungen", d. h. der Lösungen, bei denen ein Körper in einem anderen — durch Hitze verflüssigten — gelöst ist, zu der

1) Engl. Patent Nr. 6654, vom 26. März 1896.

Überzeugung führt, dass die darin enthaltenen Körper, seien sie einfacher, oder zusammengesetzter chemischer Natur, einen gasähnlichen, d. h. sehr verdünnten Zustand angenommen haben. Das Mass der „Verdünnung" (Rarifikation) kann nun auf dreierlei Weise erhöht werden: Erstens durch Erhöhung der Temperatur, zweitens durch die Wirkung chemischer Agentien und drittens mit Hilfe der Elektrizität. Natürlich kann man alle drei Hilfsmittel einzeln oder in Verbindung miteinander gebrauchen; so kann z. B. die Reduktion von Eisenoxyd, das in geschmolzenen Silikaten gelöst ist, entweder durch Erhöhung der Temperatur bis zum Dissociationspunkt oder, bei niederer Temperatur, mit Hilfe chemischer Reagentien, oder der Elektrizität bewirkt werden.

Nach diesen, etwas phantastischen Auseinandersetzungen erklären sie einmal als Hauptpunkt ihrer Erfindung, dass sie die Zersetzung oder Reduktion der metallischen Verbindungen dadurch bewirken, dass diese in den Zustand pyrochemischer Lösungen übergeführt werden, um sie dann der Einwirkung der Hitze, der chemischen oder elektrischen Energie zu unterwerfen; und sodann erklären sie diesen pyrochemischen Prozess als anwendbar auf alle Metalle und Legierungen.

Damit eine pyrochemische Lösung erzielt wird, muss darauf geachtet werden, dass Erz, Gangart und Ofenfutter derart beschaffen sind, dass eine flüssige Masse entsteht, die das Metall enthält.

Zur Unterstützung des Einflusses der Hitze, bezw. der chemischen Wirkung kann, wie gesagt, auch elektrische Energie herangezogen werden, doch ist ihre Rolle hierbei eine ganz andere als bei der Elektrolyse; sie wirkt hier auf Stoffe ein, die schon in einem Zustande der „Spannung" sind, so dass es nur noch einer kleinen Hilfeleistung von ihrer Seite bedarf, um die Dissociation zu bewirken.

Man kann die elektrische Energie sowohl in dynamischer, wie in statischer Form anwenden. In der Praxis ist es vorteilhaft, Umformer zur Erzielung sehr hoher Spannung zu gebrauchen, und die Anoden mit der Schlacke, die Kathoden mit der Ofensohle (furnace bed) zu verbinden, die in diesem Falle aus einem Leiter, z. B. aus Graphit, hergestellt ist.

Der in dem Umformer erzeugte Strom wird so geregelt, dass von der einen Seite der Elektroden eine „elektrische", von der anderen eine dunkle Entladung ausgeht. Zu diesem Zweck sind passende Widerstände in den Stromkreis geschaltet, welche der Entwicklung des weniger hoch gespannten Schliessungsstromes vorbeugen, sowie ein sehr schnell arbeitender Interruptor.

Das mag zur Kennzeichnung dieser neuen Erfindung genügen; einer weiteren Kritik bedarf es nicht. Von den Patentansprüchen kommen folgende für uns in Betracht. Es ist geschützt:

1. Ein neues Verfahren zur direkten Darstellung von Metallen und ihren Legierungen aus den Erzen, gekennzeichnet durch die Umwandlung der ganzen Charge in den geschmolzenen Zustand derart, dass die metallischen Verbindungen in der übrigen Masse „pyrochemisch" gelöst sind, wie beschrieben.

5. Bei der Darstellung von Metallen aus ihren Erzen nach der in 1. erläuterten Methode der Gebrauch chemischer Reagentien in der Form pyrochemischer Lösungen zur Unterstützung der thermischen Energie, im wesentlichen wie beschrieben.

6. Zur Herstellung oder Bildung pyrochemischer Lösungen (siehe 5), die Einführung von Kohlenstoff in die Chargen (mit Bezug auf 1 bis 5), und zwar $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ von der Menge, die zur Umwandlung des im Oxyd enthaltenen Sauerstoffes in Kohlensäure nötig ist, im wesentlichen wie beschrieben.

7. Die Verbindung des in 1. erörterten Verfahrens mit der Anwendung elektrischer Ströme zur Unterstützung der thermischen und chemischen Energie, wie beschrieben.

8. In dem erwähnten Verfahren der Gebrauch elektrischer Energie in Form dunkler Entladungen von sehr hoher Spannung, die durch Einschaltung passender Widerstände zum Zweck der Verzögerung oder Hemmung des Schliessungsstromes des Umformers hervorgebracht werden, oder auch vermittelst eines akustischen Interruptors, der Wechselströme von sehr hoher Spannung und äusserst hoher Frequenz erzeugt, wie beschrieben. —

Nur mit der Reduktion von Chrom befasst sich das D. R.-P.[1]) von Aschermann. In einem gasdicht verschliessbaren elektrischen Schmelzapparat aus Gussstahl, in den eine bewegliche, vollkommen abgedichtete Elektrode führt, befindet sich ein genau passender Graphittiegel zur Aufnahme des Schmelzgutes. Er wird mit Chromoxyd und Schwefelantimon im Verhältnis von 10:23 beschickt, oder auch, was allerdings weniger empfehlenswert ist, mit einer Mischung von Chromoxyd, Schwefel und reinem Antimon im Verhältnis von 10 : 10 : 23, und sodann wird, nachdem der Apparat luftdicht verschlossen ist, ein verhältnismässig schwacher Strom von 20 bis 25 Ampère hindurchgeleitet. Dieser genügt, um die Massen im

1) D. R.-P. Nr. 93744, vom 30. Juni 1896.

Tiegel zur Reaktion und zum Schmelzen zu bringen. Der Vorgang verläuft unter grosser Wärmeentwicklung. Beim Öffnen des Apparates findet man im oberen Teil als amorphen und zum geringen Bruchteil krystallinischen Niederschlag Antimonoxyd, Schwefelantimon und Spuren von Chromoxyd, dagegen im Tiegel eine geschmolzene Masse von deutlich krystallinischer Struktur, bestehend aus metallischem Chrom in Verbindung mit dem überschüssigen Antimon. Schwierig und kostspielig ist die Entfernung des Antimons durch wiederholtes Umschmelzen; weit einfacher und billiger ist es, die erhaltene Schmelze zu zerkleinern und sie über offenem Feuer zu erhitzen. Bei Weissglut verflüchtigt sich das Antimon, und metallisches Chrom bleibt zurück. Das Chrom selbst verdampft erst bei Temperaturen, die über 2000° liegen.

Bemerkenswert an diesem Verfahren ist, dass hier der elektrische Strom nur dazu zu dienen scheint, um die Reaktion in Gang zu setzen. Ein kleiner Teil der Masse wird mit Hilfe der durch den Strom erzeugten Wärme auf die Reaktionstemperatur gebracht, und die bei der Umsetzung selbst auftretende Wärme genügt, um durch weitere Übertragung die Reaktion bald in der ganzen Masse in Fluss zu bringen. Die Kosten für die elektrische Energie kommen also kaum in Betracht. Wenn sich auch die Befreiung des Chroms vom Antimon in solch einfacher Weise, wie es nach der Beschreibung den Anschein hat, bewerkstelligen lässt, dann muss dieses Verfahren als verhältnismässig einfach und brauchbar zur Herstellung grösserer Chrommengen bezeichnet werden.

Der Patentanspruch lautet: Gewinnung von metallischem Chrom aus Chromoxyd durch Schwefelantimon im elektrischen Ofen. —

In einem Zusatzpatent[1]) dehnt der Verfasser sein Verfahren auf andere Metalle und auf Metalllegierungen aus. Er macht dabei folgende Bemerkungen, die insbesondere für die Gewinnung reinen Chroms von Interesse sind und teilweise als Erläuterung zu dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren angesehen werden können.

„Die Herstellung von Reinmetallen im elektrischen Schmelzofen aus ihren Oxyden bietet grosse Schwierigkeiten, wenn diese ein grosses Lösevermögen für Kohlenstoff haben. Man erhält dann

---

1) D. R.-P. Nr. 94405, vom 24. November 1896. Gültig in maximo bis 29. Juni 1911. Das von Aschermann genommene Engl. Patent Nr. 859, vom 12. Januar 1897, deckt sich inhaltlich mit den beiden angezogenen D. R.-P.

entweder ein Karbid oder doch ein stark mit Kohle verunreinigtes Metall. Es ist notwendig, ein dünnflüssiges Metall als Zuschlag zu nehmen, welches sich mit dem reduzierten in statu nascendi verbindet und so dasselbe daran hindert, Kohlenstoff aufzunehmen. Aber dies allein genügt nicht. Um ein von Kohlenstoff möglichst freies Metall zu erhalten, ist es ferner notwendig, dass die Reduktion rasch verläuft und dass sie durch möglichst schwache Ströme bewirkt wird. Ganz abgesehen vom Kostenpunkt ist dies ein wesentliches Erfordernis. Es ist bei längerer Einwirkung des Bogens oder bei Anwendung starker Ströme nicht möglich, das reduzierte Metall rein zu halten. Der Zuschlag verdampft, und an seine Stelle tritt sofort der Kohlenstoff. Schliesslich verdampft auch das gewonnene Metall selbst, und es bleibt nur noch Kohlenstoff, in Form von Graphit, zurück. Auf den Verlauf der Reduktion hat das zugeschlagene Metall keinen oder nur einen wenig merkbaren Einfluss, es dient lediglich als Schutzmittel gegen das Eindringen von Kohlenstoff. Nimmt man jedoch als Zuschlag ein Metallsulfid, so verläuft die Reaktion schnell und unter bedeutend geringerem Aufwand von elektrothermischer Kraft. Es ist also der Schwefel, welcher den Verlauf der Reduktion günstig beeinflusst."

Als hervorragend wichtig wird die Darstellung von Metallverbindungen auf dem beschriebenen Wege bezeichnet. So wurde z. B. nach diesem Verfahren durch Zusammenschmelzen von 10 Teilen Schwefeleisen und 9 Teilen Chromoxyd Ferrochrom dargestellt; auch hierzu genügte verhältnismässig wenig elektrische Energie.

Patentanspruch:

Verfahren der Gewinnung von Metalllegierungen und von Reinmetallen durch elektrische Erhitzung eines Gemisches, bestehend aus dem Oxyde des einen und dem Sulfide eines anderen Metalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Metalles und dem Sulfide eines Nichtmetalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Nichtmetalles und dem Sulfide eines Metalles, unter Ausschluss des Verfahrens der Chromgewinnung nach Patent Nr. 93744. —

Mit vorstehender Zusammenstellung sind die Verfahren, welche die Herstellung von Chrom unter direkter Verwendung des elektrischen Stromes anstreben, erschöpft. Ich möchte jedoch dieses Kapitel nicht schliessen, ohne auch der Verfahren zu gedenken, welche dieses Metall, wenn ich so sagen darf, unter indirekter Benutzung des elektrischen Stromes erzeugen, indem sie sich zur Reduktion des Chroms aus seinen Verbindungen des Aluminiums, bezw. Mag-

nesiums und Calciumkarbids bedienen, die heutzutage wohl lediglich auf elektrischem Wege hergestellt werden. Da ausserdem diese Verfahren wichtig zu werden versprechen und zum Teil es schon sind, scheint mir die Erwähnung der einschlägigen, nicht allen leicht zugänglichen Patentlitteratur angebracht.

Zuerst ist der Vorschlag, Chrom auf die schon angedeutete Weise zu gewinnen, von J. Vautin gemacht worden. Sein Patent[1]) ist datiert vom 26. April 1894. Er betont die grosse Affinität des fein verteilten und metallischen Aluminiums zu Sauerstoff und Schwefel, die es bewirkt, dass durch seine Anwendung andere Metalle aus ihren Oxyden und Schwefelverbindungen, allenfalls auch aus Sulfaten, reduziert werden, indem zugleich die bei dieser Umsetzung entwickelte Hitze die Reduktion der streng flüssigen Metalle unterstützt (wie es etwas unklar heisst) und das reduzierte Metall meistens in einen kompakten geschmolzenen Zustand bringt. Das erhaltene Metall ist frei von Aluminium und natürlich auch von Kohlenstoff.

Zur Reduktion bedient man sich eines mit feuerbeständigem Material, wie Magnesia, ausgekleideten Gefässes, in das die zu reduzierende Verbindung, gemischt mit sehr fein verteiltem Aluminium, gebracht wird. Auf die sehr feine Verteilung des Aluminiums wird Nachdruck gelegt, da es von ihr abhängen soll, dass das reduzierte Metall keine Beimischung von Aluminium enthält. Die entstehende Schlacke kann unter Umständen durch Zusatz von Flussmitteln, wie Kryolith und Flussspat, leichter flüssig gemacht werden; auch Chlornatrium oder Chlorkalium können zugesetzt werden.

Als Reaktionsgleichung wird angegeben: $Cr_2O_3 + Al_2 = Cr_2 + Al_2O_3$, wodurch augenscheinlich auch die für die Praxis gültigen normalen Mischungsverhältnisse ausgedrückt werden, ohne dass dies besonders erwähnt wird. Ein Überschuss von Aluminium soll mitunter nichts schaden, da das Aluminium leicht verbrennt oder sich verflüchtigt und auf diese Weise nicht mit dem reduzierten Metall zusammentritt. Im allgemeinen ist jedoch ein Ueberschuss an Oxyd oder Sulfid empfehlenswert. Die Reaktion vollzieht sich, „sobald die Temperatur erreicht ist, bei der das Aluminium sich mit dem Sauerstoff oder Schwefel verbindet“.

Die Patentansprüche lauten:

1. Die Herstellung von Chrom, Eisen, Wolfram, Titan, Molybdän, Nickel, Kobalt, Uran, Vanadin und Beryllium durch Behandeln ihrer

---

1) Engl. Patent Nr. 8306, vom 26. April 1894.

Oxyde und Sulfide mit Aluminium in fein verteiltem oder gepulvertem Zustande bei hoher Temperatur, wie beschrieben.

2. In dem hier beschriebenen Reduktionsprozess der Metalle aus ihren Oxyden und Sulfiden der Gebrauch von metallischem Aluminium in fein verteiltem oder gepulvertem Zustande als Reduktionsmittel, wie beschrieben. —

Im wesentlichen denselben Inhalt hat das deutsche Patent [1]) von der Firma Th. Goldschmidt-Essen, nur beschränkt sich letzterer speziell auf die Herstellung von Chrom. Sie sagt, dass die Versuche, die Oxyde des Mangans mit Aluminium zu reduzieren, keinen praktischen Erfolg gehabt haben, weil die dabei entstehende Schlacke, Thonerde mit einer Beimischung von Manganoxyden, eine ausserordentliche Dünnflüssigkeit und ein riesiges Lösungsvermögen für alle Tiegelmaterialien hat. Bei Chrom liegen die Verhältnisse viel günstiger, weil die chromoxydhaltige Thonerdeschlacke nicht die Tiegelwandungen angreift und sodann so strengflüssig ist, dass sie selbst durch erhebliche Fugen u. s. w. nicht hindurchläuft, „sondern gewissermassen durch Bildung einer erstarrten Schicht sich ihr Operationsgefäss selbst schafft". „Das Verfahren wird derartig ausgeführt, dass Chromoxyd in geringem Überschusse mit der äquivalenten Menge von zerkleinertem Aluminium gemischt und dieses Gemenge in geeignetem Ofen, z. B. einem Flammofen, oder in Tiegeln bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt wird, worauf sich ein Regulus von Metall und eine darüber liegende Schicht von geschmolzener Thonerde bildet."

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von geschmolzenem regulinischen Chrommetall, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Aluminium mit Chromoxyd durch Erwärmung der gesamten Masse in einem Tiegel oder Ofen von aussen her bis zum Eintritte der Reaktion erhitzt wird, wobei sich ein Regulus von geschmolzenem Chrom und darüber eine Schicht geschmolzener, auch noch chromhaltiger Thonerde bildet. —

In beiden angeführten Patenten wird die Einleitung der Reaktion dadurch bewirkt, dass die ganze Reaktionsmasse von aussen her auf die Reaktionstemperatur gebracht wird. Da es sich hier jedoch um stark exotherme Reaktionen handelt, so genügt es offenbar, nur einen Teil der Masse, etwa durch eine Stichflamme oder durch einen elektrisch oder auf anderem Wege zum Glühen

---

1) D. R.-P. Nr. 112586. 20. Jan. 1895.

erhitzten Körper auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Die bei der Umsetzung frei werdende Wärme wird dann genügen, um die Reaktion fortzupflanzen. Wie ich schon anführte, scheint bei dem Verfahren von Aschermann (S. 38) eine derartige Zündung vorzuliegen.

Dieser Gedanke ist nun wiederum von Goldschmidt und Vautin in zwei neuen Patentschriften verarbeitet worden.

Der erstere[1]) beginnt mit folgenden Sätzen: „Den Gegenstand des vorliegenden Patentes bildet ein Verfahren zur Herstellung vorzugsweise schwer schmelzbarer Metalle und ihrer Legierungen untereinander und mit Metalloïden. Diese Metalle, bezw. Metalloïde werden einzeln oder mehrere gleichzeitig aus ihren sauerstoff-, bezw. schwefelhaltigen Verbindungen durch Einwirkung von Aluminium auch im Gemisch mit Magnesium auf feuerflüssigem Wege abgeschieden."

Wie man sieht, wird das Verfahren jetzt nicht mehr auf das Chrom beschränkt, sondern verallgemeinert, und zu dem Aluminium gesellt sich das Magnesium als Reduktionsmittel. Weiterhin wird dann darauf aufmerksam gemacht, dass die Reaktion endotherm (muss natürlich exotherm heissen) ist, und es wird die neue Zündungsart vorgeschlagen. Bemerkenswert ist, dass das Erhitzen von aussen jetzt als überhaupt praktisch unausführbar bezeichnet wird. „Denn wollte man derartige Mischungen auf einmal der Entzündungstemperatur aussetzen, so würden sie zumeist mit explosiver Heftigkeit reagieren, und es hat sich auch als unmöglich erwiesen, auf diesem Wege eine fabrikatorische Herstellung von Metallen, bezw. von Legierungen derselben durchzuführen."

Auf nähere Einzelheiten in der Ausführung braucht nicht eingegangen zu werden, sie sind deutlich aus dem Patentanspruch zu ersehen. Erwähnt sei nur noch, dass man auch kontinuierlich arbeiten kann, indem man z. B. aus der am Boden des Reaktionsgefässes vorhandenen Öffnung das gebildete Metall absticht, die Schlacke an einer entsprechend höheren Stelle abfliessen lässt und den Prozess in dieser Weise durch Nachgabe neuer Reaktionsmasse weiterführt.

Wünscht man eine Legierung zu erhalten, so kann man entweder ein Gemisch der betreffenden Oxyde, bezw. Sulfide nehmen oder natürlich auch einen Teil in metallischer Form zusetzen; wünscht man die Legierung aluminiumhaltig, so nimmt man Aluminium im

1) D. R.-P. Nr. 96317, vom 13. März 1895.

Überschuss, während bei Anwendung eines Überschusses an Metallverbindungen aluminiumfreie Metalle entstehen.

Folgende Patentansprüche werden aufgestellt:

1. Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloïden oder Legierungen derselben miteinander durch Reduktion ihrer sauerstoff- bezw. schwefelhaltigen Verbindungen mittels Aluminium oder Aluminium und Magnesium, dadurch gekennzeichnet, dass nicht die gesamte Entzündungsmasse auf einmal, sondern nur ein Teil derselben zur Entzündung gebracht wird, wobei die endothermisch (muss heissen exothermisch) verlaufende Reaktion sich von dem Teil auf den gesamten Rest der Masse fortpflanzt, ohne Zuführung äusserer Wärme.

2. Eine Ausführungsform des in Anspruch 1 charakterisierten Verfahrens, darin bestehend, dass in einem Schmelzgefäss ein kleines Quantum des Reduktionsgemisches zur Entzündung gebracht und die Reaktion durch Nachgabe weiterer Quanten der Mischung, die eventuell in briquettiertem Zustande zugefügt werden, fortgeführt wird.

3. Eine Ausführungsform des in Anspruch 1 charakterisierten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte in einem Schmelzgefäss befindliche Reaktionsmasse an einer Stelle zur Reaktion gebracht wird, wobei sich die Reaktion endothermisch (muss heissen exothermisch) von dieser Stelle aus weiter fortpflanzt.

4. Bei der in Anspruch 1 bis 3 charakterisierten Teilzündung das Einleitungsverfahren, darin bestehend, dass in Berührung mit der Hauptmasse eine nach dem gleichen Prinzip, d. h. aus Aluminium und einer Metallverbindung (sauerstoff-, bezw. schwefelhaltigen) zusammengesetzte, durch leichte Entzündbarkeit und hohe Reaktionstemperatur ausgezeichnete Mischung[1]) zur Reaktion gebracht wird und die Entzündung auf die Hauptmasse überträgt. —

Es sei schliesslich noch darauf aufmerksam gemacht, dass in der Patentbeschreibung die Herstellung von Mangan als Beispiel angegeben wird, während dieses Metall nach dem früheren Patent (siehe S. 41) nicht darstellbar sein sollte, offenbar infolge der kolossal hohen Temperatursteigerung bei dem alten Verfahren.

Das schon erwähnte zweite Patent[2]) von Vautin, das Mitte des Jahres 1896 zur Anmeldung gelangte, stimmt inhaltlich so sehr mit dem Goldschmidtschen überein, dass wir sofort zu den Patent-

1) In der Beschreibung ist als Beispiel eine Mischung von Baryumsuperoxyd und Aluminiumpulver angeführt.

2) Engl. Patent Nr. 16685, vom 28. Juli 1896.

ansprüchen übergehen können, die unter Fortlassung der unnötigen Wiederholungen folgendermassen lauten:

1 bis 8. Verfahren zur Erzeugung von Metallen oder Legierungen aus sauerstoff-, schwefel- oder chlorhaltigen Metallverbindungen, einzeln oder in Mischung miteinander, durch die reduzierende Wirkung des Aluminiums, darin bestehend, dass eine kleine Menge einer Mischung von Aluminium, bezw. Aluminium-Magnesium mit der Metallverbindung, eventuell in fein gepulvertem Zustande auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird. Es pflanzt sich nun diese Temperatur und die Reaktion selbst successiv und selbstthätig auf die anliegenden Teile der Mischung fort und entzündet die ganze Masse, wie oben auseinandergesetzt.

9. Das beschriebene Verfahren zur Erzeugung von Metallen oder Legierungen aus sauerstoff-, schwefel- oder chlorhaltigen Metallverbindungen, einzeln oder in Mischung miteinander, dadurch charakterisiert, dass man einen kleinen Teil der Mischung, die aus der fein gepulverten Verbindung und dem fein gepulverten metallischen Aluminium, bezw. Aluminium-Magnesium bereitet ist, erhitzt, um die Reaktion in Gang zu bringen, und sodann die übrige oder Hauptmenge hinzugiebt, so dass infolge der Reaktionswärme des ersten Teils die Reaktion durch die ganze Masse selbstthätig sich verbreitet, wie oben auseinandergesetzt.

10. Das beschriebene Verfahren zur Erzeugung von Metallen oder Legierungen aus sauerstoff-, schwefel- oder chlorhaltigen Metallverbindungen, einzeln oder in Mischung miteinander, dadurch charakterisiert, dass man einen kleinen Teil der Mischung, die aus der fein gepulverten Verbindung und dem fein gepulverten metallischen Aluminium, bezw. Aluminium-Magnesium bereitet ist, mit einer kleinen Menge einer ähnlichen, aber reaktionsfähigeren Mischung bedeckt und letzere erhitzt, wodurch die Reaktion in Gang kommt, die sich dann auch auf die Hauptmasse überträgt, wie oben auseinandergesetzt. —

Schliesslich hat sich noch Döllner[1]) die Anwendung von Karbiden an Stelle von Aluminium oder Magnesium patentieren lassen. „Die Einzelheiten des Verfahrens, abgesehen von dem Ersatz des Aluminiums und Magnesiums durch die Karbide, bleiben genau dieselben, wie sie in den genannten Patentbeschreibungen Nr. 112586 und 96317) dargelegt sind.“ Die Reaktionstemperaturen sind etwas geringer; will man sie steigern, so kann man

1) D. R.-P. Nr. 113037, vom 10. Febr. 1897.

Aluminium, bezw. Magnesium zumischen, will man sie vermindern, so kann man einen als Ballast wirkenden Körper zusetzen, z. B. einen Überschuss der zu reduzierenden Metallverbindung oder ein Flussmittel, oder endlich, wenn man eine besondere Kohlung oder beispielsweise eine Einführung von Calcium in das darzustellende Metall bewirken will, einen Überschuss von Calciumkarbid.

Bei genügendem Überschuss von Oxyden, bezw. Sulfiden können die Metalle mehr oder weniger kohlefrei, vor allem aber frei von der Metallkomponente des Karbides sein. Völlig kohlefreie Metalle, bezw. Legierungen scheinen hiernach auf diesem Wege nicht darstellbar zu sein; auch dürfte die Gasentwicklung, veranlasst durch die Bildung von CO, nicht gerade angenehm sein.

Patentansprüche:

1. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Patent 96317 zur Darstellung von Metallen und Legierungen derselben untereinander oder mit Metalloïden aus einem Gemisch von sauerstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen dieser Metalle, bezw. Metalloïde mit zerkleinerten Erd- oder Erdalkalikarbiden, mit oder ohne Zumischung von Aluminium oder Magnesium, derart, dass die Mischung von einer Stelle aus entzündet und dadurch die der Erzeugung jener Metalle oder Legierungen zu Grunde liegende Reaktion eingeleitet wird.

2. Bei dem in Anspruch 1 beschriebenen Verfahren die Einleitung der Reaktion dadurch, dass zunächst eine analog der Hauptmischung aus Karbiden und Oxyden zusammengesetzte, der Hauptmischung gegenüber jedoch heftiger reagierende Zündmischung zur Reaktion gebracht und von dieser die Zündung auf die Hauptreaktionsmasse übertragen wird.

3. Eine Ausführungsform des in Anspruch 1 charakterisierten Verfahrens zur Gewinnung von Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Reaktion nicht die beiden (bezw. mehrere) Komponenten der Legierungen gleichzeitig aus ihren sauerstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen ausgeschieden werden, sondern die Komponenten zum Teil in Metallform der Reaktionsmischung beigefügt werden[1]. —

---

1) Über ein zweites Reduktionsverfahren mittels Calciumkarbid, das von diesem wesentliche Verschiedenheiten aufweisen soll, liegen bisher nur völlig unzulängliche Notizen vor. Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 451, 1901.



Aus zwei Vorträgen, die Herr Dr. Hans Goldschmidt, im Jahre 1898[1]) und 1901[2]) veröffentlicht hat, sind noch einige Angaben über die Aluminothermie nachzutragen.

Es wird erwähnt, dass die Mischung von Aluminium mit dem zu reduzierenden Oxyd — Thermit genannt — im Prinzip nach äquivalenten Verhältnissen geschieht; doch wählt man im allgemeinen einen Überschuss von Oxyd, da es dadurch möglich ist, sämtliches Aluminium zu oxydieren, so dass trotz der grossen Legierungsfähigkeit des Aluminiums die Metalle aluminiumfrei erhalten werden.

„In Betracht kommen vor allem solche Metalle, deren Reindarstellung nach anderen Verfahren, selbst im elektrischen Ofen bisher nicht möglich war und die nun in reinem, auch kohlefreiem Zustande dem Hüttenmann besondere Vorteile bieten. Chrom und Mangan sind in erster Linie zu nennen. Die Darstellung dieser Metalle ist in den Grossbetrieb übergeführt, da der Bedarf einiger Werke sehr erheblich geworden ist."

Der Hauptbedarf wird von Essen aus, von der Allgemeinen Thermit-Gesellschaft, gedeckt; ausserdem befasst sich in Frankreich die Société d'Electro-Chimie in St. Michael de Maurienne (Savoyen) als Lizenzträgerin seit 1899 mit der Darstellung der genannten Metalle, insbesondere des Chroms. Die Darstellung geschieht in grossen, tiegelartigen Gefässen, in denen einige Centner des Metalls in einer Operation abgeschieden werden; infolge der Schnelligkeit der Reaktion nimmt dies kaum eine halbe Stunde in Anspruch.

Oberhalb des Regulus findet sich das zugleich entstandene Aluminiumoxyd, das nun am passendsten wieder auf Metall verarbeitet wird. Letzteres findet, da es etwas chromhaltig ist, seine zweckmässigste Verwendung wieder zur Chromdarstellung, so dass wir hier einen vollständigen Kreisprozess von technischer Anwendungsfähigkeit haben.

Das Aluminiumoxyd kann auch als solches verwandt werden, da es ganz wasserfrei ist und somit vor dem natürlichen Schmirgel bedeutende Vorzüge für seine Verwendung als Schleifmaterial besitzt; denn dieses erreicht infolge seines, wenn auch geringen Wassergehaltes nicht die hohe Härte des auf feuerflüssigem Wege erhaltenen Korunds.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 494, 1898.

2) Ergänzter Sonderabdruck aus „Stahl und Eisen" 1901, Nr. 11.

Noch in anderer Hinsicht bietet die Schlacke Interesse. Sie zeigt kleine, rote, durchsichtige Krystalle, die sich zumeist in kleinen Hohlräumen befinden, und die als Rubine anzusehen sind. Handelswert besitzen sie infolge ihrer geringen Grösse nicht.

Was nun das reine kohlefreie Chrom anbelangt, zu dessen Darstellung natürlich auch reines Aluminium angewandt werden muss, so wird es besonders zur Stahlbereitung gebraucht. Es hat sich dabei wieder die alte Beobachtung bestätigt, dass nahezu reine Metalle andere Eigenschaften haben als die durch Zusätze verunreinigten, und dass durch die Reinheit auch die Eigenschaften ihrer Legierungen, und zwar in vorliegendem Falle günstig, beeinflusst werden.

Einige weitere Mitteilungen über das reine Chrom werden im Anschluss an die Chromlegierungen, also am Schlusse des nächsten Abschnittes, erfolgen.

II. Gewinnung von Verbindungen des Chroms mit Metallen.

a) Durch Elektrolyse aus wässeriger Lösung.

Elektrolysiert man ohne besondere Vorsichtsmassregeln eine reine Lösung von Chromchlorid unter Verwendung von Quecksilber als negativer und Platin als positiver Elektrode, so nimmt nach J. Férée[1]) das Quecksilber nur Spuren von Chrom auf, und es entsteht ein braunschwarzes Pulver, dessen Formel nach Bunsen zwischen Cr_4O_5 und Cr_5O_6 liegt (siehe jedoch später unter Chromoxyden).

Um grosse Mengen Chromamalgam zu erhalten, muss man als Elektrolyten eine Lösung wählen, die 160 g krystallisiertes Chromchlorid, 100 g konzentrierte Salzsäure und 740 g Wasser enthält, und die Stromdichte ziemlich hoch steigern. Mit einem Strom von 22 Ampère und einer Quecksilberoberfläche von 8,05 qcm, also einer Stromdichte von 2,73 Ampère pro qcm, wurden in einer Stunde 1,5 kg festes Chromamalgam erzeugt. Zu schwache Stromdichte ist zu vermeiden, denn als einmal mit der Stromdichte 0,28 gearbeitet wurde, unterblieb die Bildung des Amalgams.

Das gebildete Amalgam wäscht man nach Abgiessen der Lösung schnell mit kaltem Wasser und drückt es, nachdem es mit

---

1) Compt. rend. **121**, 822. 1895.

Filtrierpapier getrocknet ist, in einem Stück Gemsleder zusammen. Das hindurchgepresste Quecksilber enthält nur noch Spuren von Chrom, kaum 0,03 Teile auf 100. Das zurückgebliebene Amalgam zeigt die Zusammensetzung $Hg_8 Cr$.

Wird nun weiterhin dieses Amalgam während einiger Minuten (dans des doubles de pap. à f.) zwischen doppelt gelegtem Filtrierpapier einem Drucke von 200 kg pro qcm ausgesetzt, so verliert es noch mehr Quecksilber und es bleibt ein neues Amalgam von der Formel $Hg Cr$ zurück.

Während das Amalgam $Hg_8 Cr$ weich, glänzend, an der Luft wenig veränderlich ist und beim Erhitzen das Quecksilber, ohne zu schmelzen, verliert und sich leicht oxydiert, ist das Amalgam $Hg Cr$ zwar ebenso glänzend, aber härter und leichter veränderlich, und es bilden sich bald kleine Quecksilbertröpfchen an seiner Oberfläche. Beide Amalgame hinterlassen beim Erhitzen im Vakuum einen Rückstand von metallischem Chrom, der sehr bröcklig ist, aber die Form des ursprünglichen Körpers zeigt. Destilliert man im Vakuum bei Temperaturen unterhalb 300^0, so liefert das eine (welches, ist nicht gesagt) der Amalgame metallisches Chrom, dessen Eigenschaften sehr verschieden sind von denen des Chroms, das Deville und Fremy erhalten haben. Dies Chrom ist nämlich in der Kälte pyrophorisch; es entzündet sich freiwillig an der Luft und absorbiert merkwürdigerweise Stickstoff und Sauerstoff gleichzeitig. Die dabei auftretende Wärme genügt, um die ganze Masse in lebhaftes Glühen zu bringen. Das von Moissan durch Destillation des Amalgams unterhalb 350^0 dargestellte Chrom entzündet sich an der Luft nur, wenn es mässig erwärmt wird.

Das pyrophorische Chrom ähnelt in seinem Verhalten dem auf gleichem Wege erhaltenen pyrophorischen Mangan; schon in der Kälte absorbiert es unter Erglühen Stickstoffdioxyd, wobei Chromoxyd und Chromstickstoff entstehen. Beim Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre bildet sich ebenfalls unter Erglühen Chromstickstoff. Selbst schweflige Säure wird in der Kälte unter Erglühen absorbiert, und leichtes Erwärmen in einer Kohlenoxyd- oder Kohlensäure-Atmosphäre genügt, um das Chrom in lebhaftes Glühen zu versetzen.

Nach dem Erhitzen zeigt sich das pyrophorische Chrom weniger aktiv und ist dann an der Luft nahezu unveränderlich. —

Weitere Mitteilungen über Chromlegierungen sind schon auf Seite 5, 10, 14, 15, und 23 gemacht worden.

b) Bei hohen Temperaturen.

Ausser den Verfahren, die bereits bei der Beschreibung der zur Darstellung von reinem Chrom dienenden Methoden erwähnt wurden (S. 28, 31 und folgende), giebt es noch einige, die lediglich zur Herstellung von Chromlegierungen empfohlen worden sind. Nach Borchers[1]) gehört hierzu auch dasjenige, das 1894 Moissan[2]) in einer Patentschrift bekannt gab.

Borchers sagt: „Der Grund, weshalb man Chrom und ähnliche Metalle, um sie kohlenstofffrei zu erhalten, nicht einfach nach einem bei der Aluminiumgewinnung analogen Verfahren herstellt, liegt in dem hohen Schmelzpunkt. Wo aber die Gegenwart von Aluminium nichts schadet, empfiehlt sich die Herstellung der leichter schmelzbaren Aluminiumlegierungen dieser Metalle nach dem Vorbilde der Aluminiumoxyd-Elektrolyse. Es ist ja ein bekannter Kunstgriff der Legiertechnik, ein Metall, das schwer schmelzbar oder in einem zweiten Metall, mit dem es legiert werden soll, nicht schnell genug löslich ist, in einem dritten Metalle, das ein besseres Lösungsmittel für ersteres bildet, zu lösen, um es dann in gelöster Form dem zweiten zuzuführen. Dieses Verfahren hat sich Moissan, bei seinem bekannten Glücke, auf alles Bekannte ein Patent zu erhalten, in Deutschland patentieren lassen (l. c.), um die schwer schmelzbaren Metalle und Metalloïde, wie Molybdän, Wolfram, Uran, Zirkon, Vanadium, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Titan, Silicium und Bor in Eisen oder anderen Metallen zu lösen. Er führt diese Stoffe zuerst in Aluminium- oder Magnesiumlegierungen ein.

Zwar sagt er nicht, dass dies auf elektrolytischem Wege geschehen soll, thatsächlich geschieht dies doch aber und geschah es schon seit Jahren, wie Verfasser dieses aus seiner eigenen Praxis bestätigen kann, dass Metalle, welche sich elektrolytisch zwar nicht schwer abscheiden lassen, aber doch schwer zu schmelzen sind, um aus geschmolzenen Elektrolyten im flüssigen Zustande auszufallen, in leichter schmelzbaren Metallen aufgefangen werden, indem man letztere von vornherein als Kathoden benutzt, oder mit dem anderen Metalle gleichzeitig niederschlägt."

Die Patentschrift schreibt vor, die besprochenen Aluminium- oder Magnesiumlegierungen in ein Eisenbad, bezw. ein anderes Metallbad einzuführen, wobei dann von letzterem die schwer

---

1) Jahrbuch der Elektrochemie 2, 183. 1895.

2) D. R.-P. Nr. 82624, vom 9. November 1894.

schmelzbaren Elemente, wie Chrom u. s. w., in flüssiger Form sofort aufgenommen werden. Die Fortschaffung des Aluminiums sei leicht; im allgemeinen könne das Aluminium durch das Oxyd des Metalles, mit dem man arbeite, beseitigt werden.

„Um z. B. Chromkupfer zu erhalten, fügt man zu geschmolzenem Kupfer eine bestimmte Menge Chromaluminium hinzu, je nach dem Gehalt an Chrom, den man zu haben wünscht. Das Bad wird gut durchgerührt, und wenn die Aluminiummenge zu gross ist und weggeschafft werden soll, so wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Kupferoxyd das überflüssige Aluminium verbrannt, und das Aluminium tritt in die Schlacke."

In anderen Fällen kann das überschüssige Aluminium auch „durch den in der Lösung befindlichen gasförmigen Sauerstoff" oder durch einen Luftstrom oxydiert werden.

Eine Legierung von Eisen mit Wolfram, Molybdän, Chrom im Martin-Siemens-Ofen oder im Bessemer-Ofen wird auf analoge Weise erhalten.

Patentanspruch.

Verfahren zur Darstellung von Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die schwer schmelzbaren Elemente, Molybdän, Titan, Chrom u. s. w., in Metalle und Legierungen in Form von Legierungen mit Aluminium eingeführt werden. —

Ein Verfahren zur fabrikmässigen Herstellung von Legierungen des Eisens mit Chrom u. s. w. auf elektrolytischem Wege unter Benutzung eines aus Ätzkalk bestehenden Flussmittels hat sich 1895 J. Heibling[1]) aus Grenoble patentieren lassen. Er bedient sich dabei eines schachtförmigen Ofens, dessen Inneres aus Kohleziegeln und dessen Äusseres aus feuerfesten Ziegeln hergestellt ist; auf der ebenfalls aus Kohleziegeln bestehenden beweglichen Schachtsohle liegt eine Gusseisenplatte. Über letzterer, die zusammen mit der Ofenauskleidung als negative Elektrode dient, befindet sich die positive Elekrode, in Gestalt eines Kohlestabes, von passenden Dimensionen.

Die Kohleziegel wurden in der Weise hergestellt, „dass man in geschlossenen, gusseisernen Formen ein entsprechendes Gemenge von pulverisiertem Koks oder Graphit und Teer zusammenbacken" liess.

In den Ofen wurde ein Gemenge von gepulvertem Erz (Oxyd), Kohlenstoff und gepulvertem Ätzkalk gebracht, und zwar letztere beiden Bestandteile im Verhältnis von 3 Molekeln zu 1 Molekel. Wenn angängig, wurde diesem Gemenge auch das zur Bildung einer

1) D. R.-P. Nr. 86503, vom 12. Juli 1895.

Eisenlegierung von bestimmtem Gehalt nötige Gewicht eines Eisenoxydes mit der zur Reduktion nötigen Kohlenmenge hinzugefügt, wobei stets das Gewicht der gusseisernen Schachtsohle zu berücksichtigen war. Der ganzen Masse wurde schliesslich zur Bindung des etwa überschüssigen Siliciums eine entsprechende Menge von gepulvertem Flussspat zugesetzt.

Die Wirkung des elektrischen Stromes soll nun in folgendem bestehen: Das Erz und eventuell auch das Eisenoxyd wird reduziert, und es bildet sich eine Eisenlegierung, die Kohlenstoff löst. Letzterer vereinigt sich aber sofort mit dem aus dem Kalk unter Bildung von Kohlenoxyd erzeugten Calcium zu einer Kohlenstoffcalciumverbindung, die den Rest des Siliciums als Siliciumkohlenstoffverbindung gelöst enthält und mit letzterer die Schlacke bildet, unter der der flüssige Regulus sich befindet. Durch Neigen der beweglichen Kohlenstoffsohle nach einer Seite kann die Legierung abgezogen werden.

Die Siliciumverbindung dient als Schutz für die Calciumverbindung, die ohne Vorhandensein der ersteren der Einwirkung feuchter Luft viel leichter zugänglich ist. Ein Überschuss von Silicium ist zu vermeiden.

Der Verfasser verspricht sich insbesondere bei der Bearbeitung an Schwermetallen armer Erze Nutzen von seinem Verfahren.

Der Patentanspruch lautet: Darstellung von Legierungen des Eisens, insbesondere mit Mangan, Chrom, Aluminium, Nickel, im elektrischen Ofen aus den Erzen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kalk als Flussmittel. —

Im Gegensatz zu dem soeben besprochenen Verfahren, das mit reichlichen Kohlenmengen arbeitet und nach den von Moissan gemachten Erfahrungen (siehe S. 32) sicherlich kohlenstoffhaltige Legierungen liefert, legt La Société Neo-Métallurgie Marbeau, Chaplet & Co.[1]) Gewicht auf die Gewinnung möglichst kohlenstofffreier Legierungen. Zu diesem Zweck bedient sie sich eines „passenden elektrischen Ofens“, der augenscheinlich mit kohlenstofffreiem Material ausgefüttert sein soll und „durch horizontale Bogen in der Weise erhitzt wird, dass jede Berührung der Kohlenelektroden mit den zu behandelnden Metallen und Oxyden und demgemäss eine Karburierung der erhaltenen Produkte vermieden wird“.

Der Prozess spielt sich in folgenden Einzelheiten ab.

Eine passende Menge eines oder mehrerer leichter schmelzbarer Metalle, die zur Herstellung der Legierung gewünscht werden,

---

1) **Engl. Patent Nr. 7847, vom 19. April 1895.**

werden entweder direkt in metallischer Form oder als Oxyde mit der zur Reduktion nötigen Kohlenmenge in den Ofen gebracht, erhitzt und, eventuell nach Reduktion, geschmolzen. Zu dem so gebildeten Metallbade werden nach und nach die bereit gelegten Oxyde der zuzusetzenden Schwermetalle, gemischt mit der zu ihrer Reduktion nötigen Kohlenmenge, hinzugegeben.

Anstatt auf die angegebene Weise kann man auch noch anders verfahren: „Dieselben Legierungen kann man auch erhalten, indem man das oder die Oxyde der schwer schmelzbaren Metalle mit dem oder den Oxyden der leichter schmelzenden Metalle, die verwendet werden sollen, mischt, und zwar jedes der verschiedenen Oxyde in einer der gewünschten Legierung entsprechenden Menge und in dem richtigen Verhältnis.

Zu dieser Mischung der verschiedenen Oxyde fügt man die zur Reduktion nötige Menge Kohle und bringt einen passenden Teil in den Ofen. Unter der Einwirkung des elektrischen Bogens werden zuerst das, bezw. die Oxyde der leichter schmelzenden Metalle reduziert und geschmolzen und bilden den Anfang des metallischen Bades, durch das dann allmählich die Reduktion und Schmelzung der Oxyde bewirkt wird (die Einführung der Oxydmischung erfolgt unter Berücksichtigung der Leistungsfähigkeit des Ofens)."

Schliesslich kann man die strengflüssigen Metalle auch in Gestalt eines Metallpulvers, das vielleicht auf elektrolytischem Wege gewonnen ist, dem Metallbade der leichter schmelzenden Metalle zusetzen.

Der Gehalt der herzustellenden Legierungen kann im voraus genau berechnet werden, und das Verfahren soll insbesondere zur Herstellung von Legierungen mit hohem Gehalt an schwer schmelzbaren Metallen (70 bis 80 Prozent) gut geeignet sein, die dann als Zusatz für andere Metalle Verwendung finden.

Es ist wohl möglich, dass man nach diesem Verfahren kohlenstoffarme Legierungen erhält, sicherlich erhält man aber nicht kohlenstofffreie.

Die Patentansprüche lauten:

1. Die Herstellung vervollkommneter Legierungen, wie beschrieben, in einem passenden elektrischen Ofen, der durch horizontale Bogen erhitzt wird, zur Vermeidung einer Berührung der Kohleelektroden mit den zu bearbeitenden Oxyden und Metallen und zur Verhütung der dadurch bewirkten Karburierung des fertigen Produktes, wie erläutert.

2. Die hierin beschriebenen verbesserten Methoden zur Gewinnung vervollkommneter Legierungen, wie in verschiedenen Fällen ausgeführt, und zwar Legierungen von einem oder mehreren strengflüssigen Metallen, wie Chrom, Wolfram, Molybdän u. s. w., mit einem oder mehreren leicht schmelzbaren Metallen, wie Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen, Kupfer, Aluminium u. s. w., wobei die genannten Legierungen in einem geschmolzenen metallischen Zustande erhalten werden mit beliebigem Gehalt an jedem der einzelnen Bestandteile, aber hauptsächlich mit hohem Gehalt an schwer schmelzbaren Metallen. Derartige Legierungen sind leichter schmelzbar als die strengflüssigen Metalle selbst, wie erläutert.

3. Verschiedene Anwendungen der auf die soeben beschriebene Art hergestellten Legierungen; insbesondere kann man sie, nachdem sie geschmolzen sind, zur Einführung strengflüssiger Metalle in andere geschmolzene Metalle, bezw. Legierungen und vorzüglich in Eisen und Stahl benutzen, denen sie dann die den strengflüssigen Metallen inne wohnenden Eigenschaften mitteilen, wie erläutert. —

Einen völligen Ausschluss von Kohlenstoff und auch von anderen Verunreinigungen ermöglicht das Verfahren der Elektro-Metallurgical Company Limited in London[1]) zur Herstellung von Chromlegierungen. In der Beschreibung wird der Nutzen des Chromzusatzes erörtert, jedoch darauf hingewiesen, dass das Chrom in chemisch reinem Zustande, insbesondere kohlenstofffrei zu verwenden sei, weil sonst die Eigenschaften der Legierungen schädlich beeinflusst würden.

Weiter wird dann angegeben, dass chemisch reines Chrom elektrolytisch hergestellt wird und sein Zusatz alle Metalle und Legierungen verbessert; es macht sie härter und widerstandsfähiger gegen Stoss, Zug und Reibung, sowie gegen die korrosive Wirkung der Luft, der Feuchtigkeit, der Säuren, hoher Temperatur u. s. w.

Man erhält nun derartige Chromlegierungen, indem man das Chrom direkt in die schmelzenden Metalllegierungen einführt. Bisweilen ist es angebracht, ein oder mehrere Metalle hinzuzufügen, die, wohl infolge ihres grösseren Lösungsvermögens für Chrom, (siehe S. 49) die Herstellung der Legierung erleichtern, z. B. Zink, Mangan, Magnesium, Aluminium, Antimon, Wismut, Palladium u. s. w. Letzteres dürfte allerdings nur auf dem Papier Verwendung finden.

Um bei diesem Prozess die Oxydation des Chroms zu verhüten, soll dasselbe vorher auf elektrolytischem oder anderem Wege

---

1) D. R.-P. Nr. 89348, vom 16. Januar 1896. Engl. Patent Nr. 202, 1896, von Placet.

mit einer mehr oder weniger dicken Schicht eines Schutzmetalls, z. B. Kupfer, Nickel, Gold, Silber, Zink, Aluminium, Zinn, Platin bedeckt werden.

Das Chrom übt schon in ganz kleinen Mengen hinzugesetzt, günstige Wirkungen aus; so genügen schon einige Tausendstel, um die Edelmetalle, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Zinn, sowie Blei und Zink erheblich härter und zäher zu machen. Am besten hält man den Chromzusatz in einem Verhältnis von 0,5 bis 15 oder 20 : 100.

Die Metalllegierungen, die Chrom in grösserer Menge enthalten, sind so ausserordentlich hart, dass sie nur mit dem Schleifstein bearbeitet werden können. Die grossen Vorteile eines Chromzusatzes bestehen, zusammengefasst, in folgendem:

Ein Chromzusatz von 0,5 bis 20 : 100 bei Kupfer oder Kupferlegierungen, wie Bronze, Messing, Neusilber u. s. w. verbessert diese derart, dass ihre „Bruchfähigkeit“ der des Stahles ungefähr gleichkommt. Ein geringer Zusatz von Chrom zu den Münzmetallen macht dieselben bedeutend widerstandsfähiger gegen Druck und die notwendige Waschung. Schliesslich macht das Chrom alle Metalle, bezw. Legierungen erheblich widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen, was besonders bei der Herstellung von Herdplatten, Formen u. s. w. von Wert ist, auch widerstandsfähiger gegen Säuren, Alkalien und andere chemische Reagentien, was bei der Herstellung von chemischen Apparaten und Küchenutensilien zu beachten ist; es erhöht die Härte der Metalle, wodurch ihre Klangstärke, z. B. bei Glocken und Trompeten, grösser wird, es vermehrt den elektrischen Widerstand des Mangans, Manganeisens, Nickeleisens und anderer Metalle, die zur Herstellung von Drähten mit hohem elektrischem Widerstande dienen, und es vermehrt endlich bei Kupfer, Platin, Palladium, Mangan, Wolfram und Cadmium die antimagnetischen Eigenschaften dieser Metalle, ein Umstand, der bei der Konstruktion von Uhren u. s. w. ins Gewicht fällt.

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Herstellung von Legierungen von reinem Chrom, dadurch gekennzeichnet, dass das in das Metallbad einzuführende Chrom vorher auf elektrolytischem oder anderem Wege mit einer Schicht eines Metalles (Kupfer, Nickel, Aluminium, Gold, Silber u. s. w.), das eine Oxydation des Chroms im Augenblick der Einbringung in das Bad verhindert, überzogen ist. —

Eine Modifikation dieses Verfahrens ist von derselben Gesellschaft in einem Russ. Priv. vom 13. Sept. 1897 beschrieben, aus

dem die Chemiker-Zeitg.[1]) einen Auszug bringt. Danach wird die Oxydation des Chroms verhindert, indem dieses zuerst in eine zu seiner Bedeckung genügende Menge einer Kryolythboraxschmelze oder anderer hoch schmelzender Flussmittel gebracht und sodann das zu legierende Metall zugesetzt wird. So soll sich auf diese Weise Aluminium sofort mit Chrom legieren, während sonst sogar bei längerem Erwärmen mit geschmolzenem Aluminium ein Stück reinen Chroms nicht aufgelöst werden soll, weil es sich mit einer Oxydschicht überzogen hat.

Es ist merkwürdig, dass bei diesen hohen Temperaturen eine Reduktion der Oxydschicht durch das Aluminium nicht leicht erfolgen soll; beruht doch das ganze Verfahren von Vautin-Goldschmidt (siehe S. 40 und folgende) auf dieser Thatsache; allerdings sind hier die Temperaturen noch höher.

Man kann auch in der Weise verfahren, dass man zum geschmolzenen Metalle so viel Borax, Kryolyth u. s. w. zusetzt, dass dieses letztere die geschmolzene Metallschicht überdeckt, und dann Stücke des harten Metalls, bezw. der Legierung in die Masse hineinwirft. Während des Passierens der Flussmittelschicht wird das Metall vor Oxydation geschützt und etwaige Oxydschichten werden vom Flussmittel gelöst. Die zum Schmelzen benutzten Tiegel müssen zum Ausschluss von Verunreinigungen mit Thonerde oder Chromoxyd ausgefüttert sein. —

Der Vollständigkeit halber sei schliesslich ein weiteres amerikanisches Patent[2]) derselben Gesellschaft, das ebenfalls die Herstellung von Chromeisenlegierungen behandelt, sowie ein D. R.-P. der Société Générale de Aciers Fins[3]) erwähnt.

Der erste Patentanspruch lautet:

Die beschriebenen Verbesserungen bei der Behandlung von Eisen und Stahl mit reinem Chrom oder ähnlichen Metallen, wie Molybdän oder Wolfram, zur Herstellung von Legierungen dieser Metalle, darin bestehend, dass durch Hinzufügen einer passenden Menge Aluminium die geschmolzene Eisen- oder Stahlmasse nahezu vollständig desoxydiert, die Desoxydation jedoch erst dadurch beendigt wird, dass von dem sodann eingeführten Chrommetall,

---

1) Chemiker-Zeitg. 1897, 1068.

2) Amerik. Patent Nr. 567757, Electro-Metallurgical Company Limited 8. Juli 1896; The Official Gazette of the U. S. Patent Office 76, 1642. 1896; nahe übereinstimmend mit dem D. R.-P. Nr. 90746 vom 14. Juni 1896.

3) D. R.-P. Nr. 120310 vom 6. April 1899.

bezw. einem ähnlichen Metall ein kleiner Teil oxydiert wird; der Rest legiert sich mit der Eisen- oder Stahlmasse. —

Der andere Patentanspruch hat nachstehende Fassung:

Verfahren zur Herstellung von Chromstahl, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Strahl flüssigen Martinstahls auf ein in der Giesspfanne befindliches Gemisch von Aluminiumpulver und Chromeisen fliessen lässt. —

Die durch den ausfliessenden Strahl bewirkte Entzündung des Aluminiums entwickelt eine derartige Hitze, dass das umliegende Chromeisen schnell und vollkommen geschmolzen wird, so dass sich das Chrom sofort mit dem nachfliessenden Strahl auf das innigste verbinden kann und der gegossene Stahlblock, der sich ausserdem durch grosse Dichte und Blasenreinheit auszeichnet, einen durchaus gleichmässigen Chromgehalt aufweist.

Den Beschluss des Verfahrens zur Herstellung von Chromlegierungen bildet dasjenige von Héroult [1]), das speziell die Gewinnung von reichem Chromeisen anstrebt. In dem angezogenen Referat wird angegeben, dass im elektrischen Ofen unter Hinzufügung einer zur Reduktion genügenden Kohlenmenge und 28 bis 30 Prozent Flussmittel (Kalk, Kaolin, Flussspat) ein Chromit erhitzt wird. Das gebildete Ferrochrom soll infolge der grösseren Flüchtigkeit des Eisens um so reicher an Chrom werden, je schneller die Operation geführt wird; das Flussmittel gestatte ihren Gang zu regulieren.

Mit vorstehendem Patent offenbar identisch ist das unter dem Namen Vielhomme gehende amerikanische Patent [2]), dessen Patentanspruch mir zugänglich war. Er lautet:

Verfahren zur Herstellung von reichem Ferrochrom, darin bestehend, dass man Chromeisenstein in einem elektrischen Ofen bei Gegenwart eines passendes Flussmittels und einer Menge gepulverten Kokes bis zu einer Temperatur erhitzt, die zur Reduktion und Schmelzung des Erzes und zur Verflüchtigung der Hauptmenge des Eisens genügt. Das zurückbleibende Eisen bildet dann mit dem Chrom eine an Chrom reiche Ferrochromlegierung [3]). —

---

1) Franz. Patent Nr. 284525 vom 30. Dez. 1898; Chemik.-Zeitg. 1899, 694.

2) Amerik. Patent Nr. 648119 vom 25. Juli 1899, The Official Gazette of the U. S. Patent Office **91**, 717, 1900.

3) In dem Russ. Privileg 351 vom 30. Sept. 1897 (Refer. Chemiker-Zeitg. 1897, 1068) lässt sich E. Placet noch ein Verfahren zur Erzeugung von Chromeisen und -stahl schützen. Röhren oder Stäbe, auf denen Chrom elektrolytisch niedergeschlagen ist, werden entweder umgeschmolzen oder geschmiedet oder auf Draht gezogen oder auch cementiert; im letzteren Falle wird namentlich die Oberfläche sehr hart. Vergl. übrigens S. 11.



An dieser Stelle seien unter Verweisung auf S. 46 und die dort angegebene Litteratur, sowie unter Benutzung einer freundlichen, sehr dankenswerten Privatmitteilung von Dr. H. Goldschmidt einige allgemeine Bemerkungen über die Darstellung des Chroms und seiner Legierungen angeschlossen.

Soviel bekannt ist, wird das Chrom, bezw. seine Legierungen auf vier verschiedene Arten in der Technik hergestellt.

1. Als Ferrochrom im Hochofen, 2. als Ferrochrom im Tiegel, 3. als Ferrochrom im elektrischen Ofen, 4. als reines Chrom mittels Aluminiums.

Der Hochofenprozess liefert kein besonders chromreiches Produkt, sondern nur ein 30 bis 40prozentiges, und dürfte einen schwierigen Stand bekommen, da in neuerer Zeit hochprozentige Legierungen bevorzugt werden.

Verfahren 2 und 3 liefern chromreichere Legierungen mit einem Gehalt von 60 bis 63 Prozent Chrom und 8 bis 12 Prozent Kohlenstoff, bezogen auf den Chromgehalt. In Frankreich und Deutschland werden auf diese Weise grosse Mengen hergestellt. Das Verfahren der Abscheidung im Tiegel, in dem, wie man sagt, nur einige Kilogramm auf einmal abgeschieden werden können, ist nicht billig. Die Zusammensetzung der Chrommischung wird geheim gehalten.

Neuerdings ist dieses Verfahren durch den elektrischen Prozess ziemlich zurückgedrängt worden, so dass heutzutage die grössten Mengen Ferrochrom im elektrischen Ofen, und zwar vorzugsweise in Frankreich dargestellt werden. Besonders die früheren Calciumkarbid-Fabriken, welche ihre Fabrikation hatten aufgeben müssen, weil das Patent Bullier, nach dem sie arbeiteten, von den französischen Gerichten im Gegensatz zum Deutschen Reichsgericht als gültig anerkannt wurde, haben sich diesem neuen Fabrikationszweige mit Eifer zugewandt. Die Grundlage dieses Prozesses dürfte wohl die von Moissan (S. 32) angegebene sein.

Der Nachteil des Ferrochroms, besonders des im elektrischen Ofen abgeschiedenen, das vielleicht noch einige Prozente Chrom mehr enthält als das im Tiegel hergestellte, besteht in seinem grossen und ungleichmässigen Kohlenstoffgehalt, so dass es für zuverlässige Stahllegierungen, besonders wenn einige Prozente Chrom dem Stahl zugesetzt werden sollen, nicht immer zu verwenden ist.

Handelt es sich z. B. darum, den Gehalt an Chrom, das im Martinofen erst am Ende der Operation der fertigen Charge zugesetzt wird, im Verhältnis zur Kohle zu erhöhen, etwa eine

Charge herzustellen, die neben 2,5 Prozent Chrom nur 0,2 oder gar nur 0,15 Prozent Kohlenstoff enthalten soll, so kann man dies ohne Zuhilfenahme eines kohlefreien Chroms nicht bewirken, da bei Anwendung von Ferrochrom wenigstens 0,25 bis 0,30 Prozent Kohlenstoff zugeführt werden, der noch durch den in der Flusseisencharge vorhandenen Kohlenstoff auf mindestens 0,3 bis 0,35 Prozent heraufgedrückt werden würde. Auch im Tiegelguss, selbst da, wo es sich nur um geringen Chromzusatz von 1 bis 2 Prozent handelt und wo also ein besonders geringer Kohlenstoffgehalt nicht in Betracht kommt, wird kohlefreies Chrom bevorzugt.

Ferner bedient man sich des letzteren zur Herstellung von hochchromiertem Werkzeugstahl mit 6 bis 10 und noch mehr Prozent Chrom.

Erwähnenswert ist, dass der Zusatz auch in Form von Chromthermit (wie die Mischung von Chromoxyd und Aluminium genannt wird) erfolgen kann. Es geschieht das in der Weise, dass man auf das entsprechende Gemisch den hoch erhitzten Stahl auffliessen lässt, welcher die Mischung sofort entzündet. Das Chrom löst sich im Metallbade auf, während die Schlacke obenauf schwimmt (siehe S. 56).

Aus den angegebenen Gründen wird, trotzdem das im elektrischen Ofen hergestellte Ferrochrom wesentlich billiger ist, vielfach das reine Chrom vorgezogen, das, wie gesagt, aus dem Chromthermit bereitet wird. Letzteres entzündet sich übrigens, wie nebenbei bemerkt sei, erst bei besonders hoher Temperatur und giebt gute Ausbeuten nur bei Anwendung grosser Mengen.

Der Verkaufspreis des 60 prozentigen Ferrochroms stellte sich nach der letzten Preisnotierung vom 1. bis 15. Dezember 1901 auf 145 Mk. pro 100 kg, dürfte in grösseren Bezügen aber erheblich niedriger sein und wohl noch weiter fallen. Er war vor kurzem, bevor das elektrische Verfahren einsetzte, viel höher.

Der Preis des (technisch) reinen Chroms beträgt etwa 80 Mk. pro 10 kg. Trotzdem wird das Produkt von vielen Firmen waggonweise bezogen.

Ausser Ferrochrom wird noch eine andere chromreiche Legierung hergestellt, die vielfache Anwendung findet: Das Chrommangan, mit 70 Prozent Mangan und 30 Prozent Chrom. Namentlich dient es zur Herstellung von Kupferlegierungen, von sogen. Chrommanganin. Das Chrom legiert sich nur schwer mit Kupfer direkt, es saigert vor allem leicht aus, so dass das auf aluminothermischem Wege hergestellte Chromkupfer mit 10 Prozent Chrom, das bei der Herstellung von chromiertem Kupfer Verwendung findet,

weniger gewählt wird, während das Chrommangan sich leicht, wie das reine Mangan selbst, mit dem Kupfer legiert und gerade neuerdings häufig in Anwendung gekommen ist.

Das Chrom scheint im Gegensatz zum Eisen beim Kupfer die Dehnung zu erhöhen. Ein Chromkupfer mit 10 Prozent Chrom hat noch fast völlig die Farbe des Kupfers, ist aber ganz bedeutend härter.

III. Gewinnung von Verbindungen des Chroms mit Nichtmetallen.

a) Kohlenstoffverbindungen.

Schon bei der Beschreibung der zur Darstellung von metallischem Chrom dienenden Methoden ist öfters erwähnt worden, dass das Chrom vielfach kohlenstoffhaltig ist. Wir wollen jetzt noch einige Angaben über die Gewinnung wohl charakterisierter Verbindungen von Chrom mit Kohlenstoff nachtragen, die sich in einer schon erwähnten Arbeit Moissans[1]) (siehe S. 31 und folgende) vorfinden.

Erhitzt man in einem elektrischen Ofen 10 bis 15 Minuten lang in einem Tiegel metallisches Chrom mit einem grossen Überschuss von Kohle unter Anwendung von 350 Ampère und 70 Volt, so erhält man einen lockeren Bodensatz, der mit Krystallen eines Chromkarbids von der Formel C_2Cr_3 (nach zwei Analysen) angefüllt ist. Das Karbid erscheint in Lamellen von sehr hohem, etwas fettigem Glanze und wird weder von konzentrierter Salzsäure, noch von rauchender oder wasserhaltiger Salpetersäure oder Königswasser, und nur langsam von verdünnter Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Schmelzendes Ätzkali wirkt nur wenig ein, dagegen zerstört es schmelzender Salpeter mit Leichtigkeit. Seine Dichte ist 5,62. Wasser wird auch in der Wärme nicht zersetzt.

Die Entstehung eines anderen Karbides konnte bei zahlreichen Darstellungen von metallischem Chrom beobachtet werden. Es zeigte sich die Oberfläche der Metallstückchen mitunter mit braunroten Nadeln bedeckt, die oftmals eine Länge von 1 bis 2 cm erreichten und (nach drei Analysen) die Zusammensetzung CCr_4 besassen. Mitunter trat das Karbid auch in der Form glänzender Nadeln in den Höhlungen auf, welche sich mitten in den Chromschmelzen bildeten. Die Dichte ist 6,75.

1) Compt. rend. **119**, 185. 1894.

Beide Verbindungen lösen bei weiterer Temperaturerhöhung reichlich Kohlenstoff auf, den sie dann in Form eines in kleinen, lebhaft spiegelnden Blättchen gut krystallisierten Graphits wieder abgeben.

Ein Doppelkarbid von Eisen und Chrom erhielt P. Williams[1]) durch 5 Minuten langes Erhitzen einer Mischung von 200 g kalciniertem, reinem Chromoxyd, 200 g Eisen und 70 g Petroleumkokes in einem Kohletiegel unter Anwendung von 900 Ampère und 45 Volt. Die gewonnene Metallmasse zeigte krystallinisches Aussehen und ähnte dem technischen Ferrochrom. Beim zwei- bis dreistündigen Behandeln mit Königswasser auf dem Wasserbade zerfiel sie allmählich, und es sonderten sich Krystalle ab die dann von neuem zur Entfernung der letzten Eisenspuren mit Königswasser behandelt wurden. Schliesslich konnten sie vermittelst Bromoform von der letzten Verunreinigung, einer kleinen Graphitmenge, getrennt werden.

Die Krystalle hatten metallisches Aussehen, etwa die Farbe von Nickel, und stellten Konglomerate von stark brechenden Nadeln dar; sie ritzten Glas, aber nicht Quarz, waren nicht magnetisch und ihre Dichte betrug 7,22 bei 19^0. In einem Luft- oder Wasserdampfstrom oxydierten sie sich bei 500^0. Gasförmige oder gelöste Säuren griffen sie allmählich an, dagegen waren Salpetersäure und Königswasser ohne merkliche Wirkung. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $3 Fe_3 C$, $2 Cr_8 C_2$. Es wird noch bemerkt, dass das überschüssige Eisenkarbid leicht die Analysenresultate verändert.

b) Siliciumverbindungen.

Bei Gelegenheit der Beschreibung der Herstellung von äusserst harten Stoffen, die Chromstahl, den Rubin, ja den Diamant zu ritzen im stande sind, wie der Silicide und Boride von Titan, Kohlenstoff u. s. w., erwähnt F. Chaplet[2]), dass sich auf dieselbe Weise auch die Silicide von Metallen, insbesondere von Zirkon, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Molybdän, Wolfram, Uran und Vanadin mit wechselndem Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff herstellen liessen. Wir müssen deswegen auf dieses Patent näher eingehen.

Zur Herstellung der Silicide des Titans z. B. wird folgendes Verfahren eingeschlagen: Man mischt etwa 82 Teile gepulverten Rutils mit 60 Teilen Sand und 48 Teilen Kohlepulver. Die trockene

1) Compt. rend. **127**, 483. 1898.
2) Engl. Patent Nr. 15453, vom 14. August 1893.

Mischung presst man in einen Kohletiegel, stellt diesen in einen elektrischen Ofen mit beweglichen Elektroden, etwa à la Moissan, der sodann geschlossen und kürzere oder längere Zeit, je nach der Stärke des elektrischen Stromes, erhitzt wird.

Man erhält so eine graue, geschmolzene Masse mit glänzendem Bruch von grosser Härte und einer Dichte von etwa 4,8, die, je nach der Erhitzungsdauer, ausser Titan und Silicium etwa 20 bis 25 Prozent Kohlenstoff und wechselnde Mengen Stickstoff enthalten kann. Dieselbe Verbindung kann auch in krystallisiertem Zustande erhalten werden, wenn man ein Metall in geschmolzenem Zustande als Lösungsmittel benutzt und hinterher das Metall durch eine passende Säure entfernt.

Zur weiteren Charakterisierung des Verfahrens genügt die Anführung der ausführlichen Patentansprüche:

1. Die Anfertigung oder Erzeugung harter Stoffe, die im stande sind, Chromstahl zu ritzen und Rubin oder Diamant zu ritzen oder zu schneiden, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung der erforderlichen Materialien mit oder ohne Reduktionsmittel je nach Belieben, in einem Schmelztiegel der Hitze des elektrischen Bogens aussetzt, derart, dass man die gewünschte Substanz in reinem krystallisierten, in amorphem oder in geschmolzenem Zustande erhält, in letzterem Falle gelöst in einem passenden Metall als Lösungsmittel, aus dem sie auskrystallisieren und sodann nach Auflösen des Metalls in einer Säure in Form von harten Krystallen gewonnen werden kann.

Der Prozess kann ausgeführt werden: 1. durch einfache direkte Vereinigung der gemischten Materialien, 2. durch direkte Vereinigung der gemischten Materialien bei Gegenwart eines Metallüberschusses, der später mit Hilfe einer Säure wieder entfernt wird, 3. durch Herstellung des Stoffes aus dem Oxyde oder Salze eines seiner Bestandteile durch Reduktion und Auflösen in einem Metall, aus dem er dann später nach Entfernung des Metalls erhalten werden kann, im wesentlichen wie ausgeführt.

2. Die verschiedenen neuen harten Verbindungen, die durch den oben beschriebenen Prozess gewonnen werden, wie die Silicide und Boride von Titan, sowie andere Silicide und Boride, die Siliciokarbide und die Silicioboride des Titans, und die Silicide, Borosilicide und Siliciokarbide anderer Metalle und Metalloïde, die Chromstahl zu ritzen und den Rubin und den Diamant zu ritzen oder zu schneiden vermögen und in Pulverform als Schleifmittel,

oder auf Papier, auch Tuch geklebt, zum Schleifen, Polieren oder Schaben geeignet sind. —

Genauere Angaben über die Art, wie man bei der Herstellung von Chromsiliciden zu verfahren hat, macht Moissan[1]). Nachdem er zunächst kurz angedeutet, dass auch in einem Flammofen bei Temperaturen von über 1200° in einem Wasserstoffstrom Chrom und Silicium sich verbinden, wendet er sich zu den Versuchen im elektrischen Ofen.

Man bringt 100 Teile kohlenstofffreies Chrom mit 15 Teilen Silicium in einen Kohletiegel, lässt einen Strom von 900 Ampère und 50 Volt 9 Minuten lang wirken und erhält dann, eingebettet in dem überschüssigen Metall, ein Silicid mit krystallinischem Bruch.

Oder man erhitzt eine Mischung von 60 Teilen Kieselsäure, 200 Teilen Chromoxyd und 70 Teilen Zuckerkohle durch einen Strom von 950 Ampère und 70 Volt 10 Minuten lang und bekommt eine sehr gut geschmolzene, spröde und krystallinische Metallmasse. Einige im Innern befindliche Hohlräume sind mit Nadeln von Chromsilicid gefüllt. Diese Metallmasse wird grob gepulvert, mit konzentrierter kalter Flusssäure kurze Zeit behandelt, bis letztere lebhaft einwirkt; sodann mässigt man die Wirkung durch Hinzufügen von Wasser, um Temperaturerhöhung und Zerstörung des Silicides zu verhüten. Man wäscht abwechselnd mit Wasser und kalter Flusssäure, bis jede Einwirkung aufgehört hat; den Rückstand bilden schliesslich einzelne oder zusammenhängende kleine Prismen des Silicides, die oftmals durch geringe Mengen von Siliciumkarbid verunreinigt sind.

Die chemischen Eigenschaften des Chromsilicides erinnern an die des Eisensilicides, speziell gegenüber Säuren verhält es sich gleich: Durch Fluorwasserstoffsäure wird es namentlich in der Wärme angegriffen, durch Chlorwasserstoffsäure ebenfalls, wenn es fein gepulvert ist. Salpetersäure hat geringe Einwirkung, während Königswasser es unter Bildung von Kieselsäure zerstört. Die gasförmigen Wasserstoffsäuren greifen es erst bei Temperaturen an, die zwischen dunkler und heller Rotglut liegen. So verwandelt gasförmiger Chlorwasserstoff es bei 700° in Chlorverbindungen des Siliciums und des Chroms.

Chlor selbst wirkt bei Rotglut ein, wobei das Chromsilicid hell erglüht. Geschmolzenes Kaliumnitrat giebt schnell Chromat und Silikat, während Ätzkali nur langsam einwirkt.

---

1) Compt. rend. **121**, 624. 1895.

Das Silicid ritzt den Quarz und selbst den Korund mit grösster Leichtigkeit; erwähnt sei, dass überhaupt die Mehrzahl der Silicide eine viel grössere Härte besitzen als die entsprechenden Karbide.

Behufs Ausführung der nicht leichten Analyse wurde das Silicid durch Schmelzen mit einer Mischung von zwei Teilen Kaliumkarbonat und acht Teilen Kaliumnitrat aufgeschlossen und nachher mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die Trennung von der Kieselsäure, die durch zweimalige Behandlung auf dem Sandbad in unlöslichen Zustand übergeführt wurde, war mühsam. Die Gegenwart von Karbosiliciden komplizierte die Analyse. Es wurden Werte gefunden, die nahezu der Formel $SiCr_2$ entsprachen.

				$SiCr_2$
Chrom	80,22	79,83	80,36	78,79
Silicium	19,60	21,08	19,92	21,21

Ein anderes, weniger hartes, aber gegenüber Säuren, ausgenommen die Fluorwasserstoffsäure, ebenfalls äusserst widerstandsfähiges, krystallisiertes Chromsilicid von der Zusammensetzung $SiCr_3$ wurde von Zettel[1]) durch Erhitzen im Perrotschen Ofen und unter Benutzung der bei der Reduktion von Chromoxyd durch Aluminium auftretenden Wärmemenge dargestellt, indem er 140 g *Cu* und 140 g *Al* in einem feuerfesten Tiegel schmolz und nach und nach 200 g vorher geglühtes Chromoxyd eintrug. Die Mischung wurde kräftig gerührt und zum Schlusse noch etwas Aluminiumfeilicht hinzugegeben; das Silicium stammte aus dem Tiegel und aus einem in Benutzung genommenen Rührer gleichen Materials.

Bei Versuchen, dieses Silicid auch im elektrischen Ofen darzustellen, wurden Mischungen mehrerer Chromsilicide erhalten, die infolge ihres ähnlichen chemischen Verhaltens nicht voneinander getrennt werden konnten.

Moissan und Zettel hatten bei ihren Versuchen Chrom im Überschuss genommen und Verbindungen bekommen, die ebenfalls Chrom in grosser Menge enthielten. De Chalmot[2]) stellte unter ganz andern Verhältnissen seine Versuche an; er erhitzte Chromoxyd mit Holzkohle und überschüssiger Kieselsäure im elektrischen Lichtbogen und bekam lange Nadeln von grauer Farbe und starkem metallischen Glanz, die in freiem Silicium eingebettet waren und von ihm mechanisch nur schwer getrennt werden konnten. Kalte Salzsäure, auch Königswasser waren ohne Einwirkung, in Flusssäure lösten sie sich, welche Eigenschaft zur Trennung vom freien Silicium,

1) Compt. rend. **126**, 833.

2) Amerik. Chem. Journ. **19**, 69, 1897; Referat Chem. Centralbl. 1897, 358.

die zur Analyse notwendig war, benutzt wurde. Zwei Proben zeigten die der Formel $Si_2 Cr$ entsprechende Zusammensetzung, in der einen waren 13,84 Prozent, in der andern 4,71 Prozent freies Silicium gefunden worden; letztere hatte die Dichte von 4,393. Das Chromsilicid zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen auch in Gegenwart von viel freiem Silicium aus.

In einer späteren Veröffentlichung[1]) macht derselbe Autor Mitteilung von dem Verhalten des oben beschriebenen Chromsilicides gegenüber Schwefel. Unter 300° fand fast gar keine Reaktion statt, während bei höheren Temperaturen etwas Siliciumdisulfid, aber nicht freies Silicium (wie beim Kupfersilicid $Cu_2 Si$) nachgewiesen werden konnte. Die Affinität des Chroms zum Silicium ist somit unter diesen Umständen grösser als die des Kupfers.

e) Phosphorverbindungen.

Th. Parker hatte die Beobachtung gemacht, dass, wenn man bei der Elektrolyse von Chloriden, Chromphosphid als Anode benutzte, diese von dem gebildeten Chlor, wenn überhaupt, nur ganz unwesentlich, angegriffen wurde, und liess sich 1892[2]) die Verwendung von Chromphosphid als Anode durch nachstehenden Patentanspruch schützen:

Eine Anode, in Zellen zur Elektrolyse chloridhaltiger Lösungen, aus Chromphosphid bestehend oder es enthaltend, im wesentlichen wie vorhin beschrieben. —

Über die Herstellung von Chromphosphid macht die Patentschrift einige nähere Angaben: Chromphosphat wird mit Kohlenstoff gemischt und, wenn nötig, nach Zusatz eines Flussmittels in irgend einem Ofen einer hohen Temperatur ausgesetzt, wobei sich Chromphosphid bildet. Oder man kann auch in einem elektrischen Ofen Chromphosphat oder Chromoxyd mit andern Phosphaten, wie Calcium oder Aluminiumphosphat, auf die nötige Temperatur bringen.

Das als Ausgangsmaterial verwandte Chromphosphat braucht keineswegs rein zu sein.

Falls bei sehr hohen Stromdichten die Chromphosphid-Anode etwas angegriffen wird, so kann das in Lösung gegangene Chrom ja leicht wieder entfernt werden.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Chromphosphid hat S. Maronneau[3]) eingeschlagen. Er hatte gefunden, dass man

---

1) Amerik. Chem. Journ. **19**, 871, 1897; Referat Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 346 und Chem. Centralbl. 1898, 178.

2) Engl. Patent Nr. 6007 vom 28. März 1892.

3) Compt. rend. **130**, 656. 1900.

durch Reduktion von Kupferphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen ein Kupferphosphid bekommen kann, das noch bei der Temperatur des siedenden Kupfers beständig ist. Dies brachte ihn auf den Gedanken, mit Hilfe von Kupferphosphid die Phosphide anderer Metalle und auch die des Chroms darzustellen. Er verwandte zu diesem Zwecke ein Kupferphosphid des Handels mit einem Gehalt von 90 Prozent *Cu* und 10 Prozent *P*. Von dieser Kupferverbindung nahm er 100 Teile und mischte sie mit 10 Teilen Chromfeilicht, das nach dem Moissanschen Verfahren gewonnen war. Nach 4 Minuten langem Erhitzen mit einem Strom von 900 Ampère und 45 Volts fand er eine ziemlich bröcklige Metallmasse von krystallinischer Struktur vor und konnte durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure ein Chromphosphid von der Formel CrP isolieren. Es tritt in matten, grauen Krystallen auf, ist unlöslich in Säuren, mit Ausnahme einer Mischung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure, und hat bei 15° die Dichte 5,71.

d) Schwefelverbindungen.

Bei seinen Versuchen behufs Darstellung von Schwefelverbindungen des Chroms bediente sich Mourlot[1]) auch des elektrischen Ofens. Er erhitzte zuerst etwa 100 g metallisches Chrom 6 bis 8 Stunden lang in einem mit Kokes geheizten Flammofen, indem er trocknen Schwefelwasserstoff darüber leitete. Die so erhaltene Metallmasse zeigte krystallinischen Bruch, liess sich leicht zu einem schwarzen Pulver zerkleinern und wurde dem Aussehen nach als Protosulfür CrS angesprochen. Erhitzte man sie 3 bis 4 Minuten lang im elektrischen Ofen mit 900 Ampère und 50 Volt, so verflüssigte sie sich völlig und gab nach dem Abkühlen einen Regulus von hübsch krystallinischem Bruch und mit Höhlungen, die mit prismatischen Nadeln erfüllt waren. Längeres Erhitzen führte in Berührung mit Kohle Zersetzung herbei. Dieses krystallisierte Sulfid hatte eine Dichte von 4,08 und ritzte ziemlich leicht den Quarz. Fluor griff es bei beginnender Rotglut heftig an, Chlor bei 340° unter Bildung von Chromchlorid und Schwefelchlorür. Brom reagierte erst bei höherer Temperatur, Jod gar nicht.

Sauerstoff wirkte heftig bei dunkler Rotglut ein unter Bildung von Chromoxyd und schwefeliger Säure — sicherlich doch auch von SO_3! Auch gasförmiger Chlor- und Fluorwasserstoff wirkten ein, letzterer schon bei niedriger Temperatur. Schwefelsäure reagierte

1) Compt. rend. **121**, 943. 1895.

nur in der Wärme, es entstand Schwefel, schwefelige Säure und Chromisulfat. Salpetersäure und Königswasser zerstörten das Chromsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Einwirkung von Wasserdampf in heller Rotglut entwickelte sich Schwefelwasserstoff, und nicht krystallisiertes Chromoxyd blieb zurück. Durch energische Oxydationsmittel, auch durch schmelzendes Kali, wurde es leicht oxydiert. Reduktionsmittel wirkten nur schwierig ein, Wasserstoff noch nicht bei 1200⁰. Beim Erhitzen mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen wurden je nach Dauer mehr oder weniger schwefelhaltige Chrommetallschmelzen erhalten.

e) Sauerstoffverbindungen.

1. Chromoxydulverbindungen.

Die Oxydulverbindungen des Chroms waren bis vor kurzem nicht leicht zugänglich und haben in der Technik, wenn überhaupt, jedenfalls keine irgendwie in Betracht kommende Rolle gespielt. Da sie sich durch ein grosses Reduktionsvermögen auszeichnen, so schien es immerhin wünschenswert, eine bequeme Herstellungsweise ausfindig zu machen, um auch gelegentlich bei technischen Prozessen auf sie zurückgreifen zu können.

Aus einem amerikanischen Patent von Villon, aus dem mir nur ein den Patentanspruch enthaltender Auszug vorliegt[1]), ist zu ersehen, dass thatsächlich versucht worden ist, dieses Reduktionsvermögen praktisch zu verwerten. Da aber das Chrom zu kostbar ist, um es nach Ausnutzung seiner Reduktionskraft als für den vorliegenden Zweck unbrauchbares Oxydsalz bei Seite zu werfen, so wurde gleichzeitig angestrebt, mit Hilfe des elektrischen Stromes das Chrom als dauernden Wasserstoffüberträger auszubilden. Das bei dem Reduktionsprozesse gebildete Oxydsalz sollte einfach wieder kathodisch reduziert werden. Die hierfür in Betracht kommende Stelle des Patentanspruchs, der sich im übrigen auf die Herstellung von Äthylalkohol bezieht, lautet:

„Der hierin beschriebene Prozess für die Herstellung von Äthylalkohol, bestehend in der Zersetzung von Calciumkarbid durch Wasser, wobei sich Acetylen bildet, in der Behandlung des Acetylens mit einem Chromoammoniumsulfat-Doppelsalz, wobei Äthtylen entsteht, in der Absorption des Äthylens ... und schliesslich darin, dass man ununterbrochen oder in Zwischenräumen die Lösung des

1) Official Gazette of the U. S. Patent Office Vol. 84, S. 846, 1898. Amerik. Patent Nr. 608652 vom 11. März 1897.

Reduktionsmittels der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft." Nähere Angaben finde ich nicht vor.

Die Herstellung der Chromoxydulsalze in fester Form haben sich vor wenigen Jahren Boehringer & Söhne schützen lassen[1]. Nach der Patentbeschreibung verfährt man dabei in folgender Weise: Der Anodenraum einer mit einem Diaphragma versehenen Zersetzungszelle wird mit 30 prozentiger Schwefelsäure beschickt. In den Kathodenraum giesst man eine Lösung von 500 Gewichtsteilen Chromsulfat in 500 Volumteilen Wasser und 250 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure. Unter Verwendung von Blei als Elektroden reduziert man mit hoher Stromdichte, zweckmässig mit 1000 bis 1500 Ampère pro qm = 0,10 bis 0,15 Ampère pro qcm.

Das Chromosulfat fällt als blaugrünes, feinkörniges Krystallpulver aus, welches durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit werden kann. Es enthält etwa 1 Molekül Krystallwasser, verändert sich nicht an der Luft und scheint mit dem bekannten Salz $CrSO_4 \cdot H_2O$[2], das durch Behandeln von $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird und sich (l. c.) „weniger an der Luft verändern" soll, identisch zu sein.

In Wasser löst es sich langsam mit schwach blaugrüner Farbe.

Verwendet man an Stelle von Chromsulfat und Schwefelsäure, Chromchlorid und Salzsäure als Kathodenelektrolyt und arbeitet im übrigen wie vorhin angegeben, so erhält man Chromchlorür als grüne körnige Krystallmasse.

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen in fester Form aus Chromoxydsalzen durch Elektrolyse, darin bestehend, dass man konzentrierte saure Chromoxydsalzlösungen in dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle dem elektrischen Strome aussetzt. —

Bei dem Versuch, Chromoxydulsulfat nach den Angaben der Patentbeschreibung herzustellen, erhielt Herr Dr. F. Glaser in meinem Laboratorium folgende Ergebnisse: Nachdem eine Kathodenlösung von 200 g $Cr_2(SO_4)_3$ (berechnet auf wasserfreies Salz), 200 ccm Wasser und 100 ccm konzentrierter H_2SO_4 bei einer Stromdichte von 0,10 bis 0,15 pro qcm einige Zeit elektrolysiert war, schied sich festes Oxydulsulfat in blaugrünen faserigen Krystallen ab. Diese wurden schnell abgesaugt und zur Entfernung der anhaftenden

---

1) D. R.-P. Nr. 115463 vom 5. Mai 1899.

2) Dammer, Anorgan. Chemie 3, 546.

Mutterlauge mit wenig H_2SO_4 (1 : 1) und dann mit Alkohol gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Elektrolysierte man die in den Kathodenraum zurückgegebene Mutterlauge weiter, so fiel nur noch wenig neues Oxydulsalz aus, obwohl noch reichlich Oxydsalz vorhanden war. Es war nämlich inzwischen durch das Fortwandern von SO_4-Ionen die Löslichkeit des Chromoxydulsulfats grösser geworden; Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure behob den Übelstand. Bei dem weiteren Verlauf des Prozesses wurde von Zeit zu Zeit frisches Oxydsalz hinzugegeben.

Das Oxydulsalz wurde niemals rein erhalten, sondern stets mit Oxydsalz gemischt, da es sich sehr leicht oxydierte und schon Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff allmählich zersetzte. Auch während des Filtrierens und Absaugens fand eine dauernde Oxydation statt, wobei sich die Temperatur ziemlich stark erhöhte. Infolgedessen liess die Ausbeute zu wünschen übrig.

Im Gegensatz zu den Angaben der Patentbeschreibung war das hier erhaltene Salz leicht oxydierbar. Der Wassergehalt wurde nicht untersucht. Übrigens ist auch in Dammer (l. c.) nur die Rede davon, dass das Salz sich weniger an der Luft verändern solle (als das Salz mit $7 H_2O$), nicht davon, dass es unveränderlich sei.

Für eine andauernde Elektrolyse ist zu beachten, dass, wie schon hervorgehoben, zeitweise der Kathodenflüssigkeit konzentrierte H_2SO_4 zugesetzt, die Anodenflüssigkeit jedoch verdünnt, bezw. teilweise durch Wasser ersetzt werden muss, weil andernfalls die Leitfähigkeit einen sehr niedrigen Wert erreichen würde.

2. Chromoxydverbindungen.

a) Durch Elektrolyse aus wässeriger Lösung.

Bunsen giebt an, dass bei der Elektrolyse von Chromsalzlösungen unter gewissen Bedingungen nicht metallisches Chrom, sondern eine Chromoxydulverbindung an der Kathode entsteht (siehe S. 2). Neuerdings hat jedoch J. Férée[1]) nachgewiesen, dass hier ein Irrtum vorliegt. Das wesentliche Ergebnis seiner Versuche ist folgendes:

Das Bunsensche Oxyd bildet sich nicht bei Anwendung einer Quecksilberkathode in sauren Lösungen von Chromchlorid, welcher Stromdichte man sich auch immer bedienen mag. Bei schwacher

1) Bull. Soc. Chim. de Paris [3], **25**, 620. 1901.

Stromdichte entwickelt sich nur Wasserstoff an der Kathode; auch bei einer Stromdichte von 0,025 Ampère pro qcm Quecksilberoberfläche entsteht kein Niederschlag.

Elektrolysiert man eine neutrale Lösung von Chromchlorid, so entsteht, selbst bei hoher Stromdichte kein Niederschlag von Chrom, so dass auch die früher angestellten Versuche, in neutraler Lösung Chromamalgan elektrolytisch darzustellen, erklärlicherweise ohne Erfolg bleiben mussten. Dagegen bildet sich im Elektrolyten ein schwarzes Pulver mit den von Bunsen seinem Oxyduloxyd zugeteilten Eigenschaften. Man kann es leicht durch Elektrolyse einer Lösung, die 160 g krystallisiertes Chromchlorid pro Liter enthält, und bei Verwendung einer Platinkathode in ziemlicher Menge erhalten.

Schon qualitativ konnte man feststellen, dass, entgegen der Meinung Bunsens, der Körpe rein Chromoxydhydrat war: Man brachte eine gewisse Menge von ihm, die vorher längere Zeit über Schwefelsäure im Vakuum gelegen hatte, in eine an einem Ende geschlossene Röhre, machte letztere luftleer und schmolz sie dann zu. Erwärmte man darauf in einem Ölbade den untern Teil der Röhre, so beobachtete man, dass sich gegen 80^0 Wasserdampf entwickelte, der sich im kälteren Teile kondensierte; gegen 400^0 erglühte plötzlich der schwarze Inhalt lebhaft und nahm eine grüne Farbe an. Das Vakuum war noch vorhanden, da beim Erhitzen der Röhre an einer Stelle auf Rotglut diese sich abplattete; es hatte also die Umwandlung ohne Aufnahme von Sauerstoff stattgefunden.

Aus dem Experiment kann man auch schliessen, dass keine Entwicklung von Sauerstoff bei der Umwandlung eingetreten war; doch wurde letztere Thatsache noch durch einen besonderen Versuch bewiesen.

Die Analyse des Körpers ergab die Zusammensetzung $Cr_2 O_3 \cdot H_2 O$, und der Umwandlungspunkt stellt demnach nur den Übergang der schwarzen Modifikation des Oxyds in die grüne dar.

Das braunschwarze Pulver bildete sich auch bei der Elektrolyse einer neutralen Chromalaunlösung. Es ist unlöslich in Säuren, wird aber leicht durch Salpetersäure und chlorsaures Kalium (Mischung von beiden?) angegriffen. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in die grüne Modifikation. —

Bei der soeben geschilderten Darstellung von Chromoxyd hat der elektrische Strom weder eine oxydierende noch reduzierende Wirkung ausgeübt; er hat nur dadurch gewirkt, dass er an der

Kathode einen Überschuss von *OH*-Ionen, d. h. Alkali erzeugte, das dann mit dem gelösten Chromsalz reagierte und das unlösliche Oxyd bildete. Es ist somit erklärlich, dass die Elektrolyse einer sauren Lösung erfolglos blieb und auch das Material der Kathode ohne Einfluss war, wenigstens soweit die Beschreibung, nach der man sowohl Quecksilber- als auch Platinkathode verwenden kann, dies erkennen lässt.

Man kann natürlich Chromoxyd auch darstellen, indem man von einer Alkalichromatlösung ausgeht und sich der reduzierenden Wirkung des Stromes bedient; ist dies doch der Vorgang, der bei der freiwilligen Bethätigung von Chromsäureelementen eintritt, bei dessen Verlauf sogar noch elektrische Energie gewonnen werden kann. Die Erzielung guter Stromausbeuten bei einer etwaigen technischen Ausführung dieses Prozesses hängt jedoch von der Innehaltung gewisser Arbeitsbedingungen ab, die G. Street zum Gegenstand eines Patentes [1]) gemacht hat.

Elektrolysiert man z. B. eine Alkalichromatlösung in der Kälte vermittelst Platinelektroden, so erhält man eine sehr mässige Ausbeute an Oxyd, die durch Erwärmung des Elektrolyten auf etwa 75^0 nur wenig gesteigert wird.

Ersetzt man jedoch die Platinkathode durch eine Quecksilberkathode und hält den Elektrolyten zwischen 70 und 80^0, so bildet sich sofort Chromoxyd, das im Elektrolyten suspendiert bleibt. Man verfährt z. B. folgendermassen: Man elektrolysiert eine wässerige, zehn- (gewichts-) prozentige Chromatlösung unter Erwärmung auf 70 bis 80^0, am zweckmässigsten ohne Anwendung eines Diaphragmas. Die Spannung beträgt 4 Volt bei einer Kathodenstromdichte von 0,05 Ampère pro qcm und einer Anodenstromdichte von 4 Ampère pro qcm.

Es wird angenommen, dass das entstehende Natriumamalgam die Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd bewirkt, zweifellos wird aber zum Teil auch primär die Chromsäure in Chromoxyd übergehen; die günstigere Wirkung des Quecksilbers gegenüber dem Platin dürfte auf der grossen Überspannung beruhen, die Wasserstoff bei der Ausscheidung an Quecksilberkathoden zeigt. Das ausgeschiedene Chromoxyd löst sich nicht mehr in der gebildeten Natronlauge bei der erhöhten Temperatur auf. Die rasch und gut verlaufende Reaktion wird noch gefördert durch die Bewegung des

---

1) D. R.-P. Nr. 109824, vom 11. Juni 1899.

Elektrolyten, die durch die Erwärmung, sowie die an den Elektroden aufsteigenden Gasblasen hervorgerufen wird.

Man kann quantitativ den Chromgehalt als Chromoxyd ausscheiden und erhält gleichzeitig sämtliches Natrium in Form von Natronlauge. An Stelle von Chromat kann man auch Bichromat nehmen. Geht man von Chromat aus, so kann man dem Bade in dem Masse, als sich Oxyd ausscheidet, Bichromat zuführen, das sich unter Verbrauch einer entsprechenden Alkalimenge zu Chromat umsetzt. Ihre Grenze findet diese Bichromatzufuhr nur in der Konzentration, bis zu der man die bei der Elektrolyse als wertvolles Nebenprodukt entstehende Alkalilauge anreichern will. Statt nur je mit einer Zelle zu arbeiten, kann man die Flüssigkeit durch eine Batterie von Zellen cirkulieren lassen.

Getrennt wird das Chromoxyd von der Lauge einfach durch Dekantieren.

Die Bemerkung, dass die Platinanode auch durch Quecksilber ersetzt werden könne, dürfte nicht ernst zu nehmen sein. Denn in diesem Falle bildet sich an letzterer, wie auch bemerkt wird, unlösliches Quecksilberchromat, das jedenfalls eine grosse Spannungserhöhung bewirken würde, wenn es sich auch, wie angegeben, durch blosse Stromumkehr in Quecksilber und Chromoxyd zerlegen liesse, was aber, wie wir gleich sehen werden, gar nicht der Fall ist.

Patentanspruch:

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd aus Alkalichromaten, gekennzeichnet durch die Anwendung von Quecksilber als Kathodenmaterial. —

In einer Notiz[1]) erwähnt Strameo, dass er Streets Angaben bezüglich der besseren Wirkungsweise der Quecksilberelektrode geprüft und bestätigt gefunden habe, hingegen fände bei Gebrauch zweier Quecksilberelektroden eine Umwandlung von Quecksilberchromat in Quecksilber und Chromoxyd nicht statt, es entstände nur Quecksilber unter gleichzeitiger Bildung von Natriumchromat, und die Bildung des Chromoxyds begänne erst nach dem Verschwinden sämtlichen Quecksilberchromats.

Bemerkenswert ist weiterhin die Angabe, dass neben dem gewöhnlichen Produkt, dem Hexahydrat, auch das Tetrahydrat $Cr_2O(OH)_4$, das sogen. Guignetsche Grün, sich bilde, das in Säuren unlöslich und ein ausgezeichneter, technisch verwerteter

1) L'Elettricita **20**, 627. 1901.

Farbstoff ist; allerdings beträgt seine Menge, wenn man nach den Vorschriften von Street arbeitet, nur 1 bis 2 Prozent. Reichlicher entsteht es, wenn man die Lösung reich an Alkali und arm an Chromat hält.

Schliesslich wird auf die Möglichkeit hingewiesen, alle Chromsalze durch Hinzufügen der betreffenden Säure nach der angegebenen Methode zu erhalten. Elektrolysiert man z. B. eine mit Salpetersäure angesäuerte Natriumchromatlösung, so kann man das Chrom völlig in Chromnitrat umwandeln, neben dem in der Lösung nur noch Natriumnitrat vorhanden ist. Hierzu ist zu bemerken, dass diese „Möglichkeit" thatsächlich wohl nicht eintritt, weil an der Anode ein grosser Teil des Oxyds wieder zu Chromsäure oxydiert werden wird. Nur solange man, wie Street, in alkalischer Lösung arbeitet und das Chromoxyd sich unlöslich ausscheidet, wird die Regeneration zu Chromat an der Anode praktisch zu vernachlässigen sein, falls man nicht etwa Diaphragmen zu Hilfe nimmt.

Auf die in diesem Artikel befindlichen theoretischen Phantasieen brauchen wir uns nicht weiter einzulassen.

Für vorstehendes Thema dürften noch einige Beobachtungen von Interesse sein, die Reese[1]) über die reduzierende Wirkung von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff auf Chromsäure gemacht hat. Er ordnete die beiden Platinelektroden übereinander an; die Kathode befand sich am Boden einer Bürette, die Anode an der Spitze, so dass der Wasserstoff die ganze Flüssigkeitsschicht passieren musste, der Sauerstoff aber direkt entweichen konnte. Bei Gebrauch von völlig reiner Chromsäure als Elektrolyten war trotz 24stündiger Elektrolyse bei starker Wasserstoffentwicklung keine Spur von Reduktion zu bemerken; enthielt die Chromsäure aber nur ganz geringe Mengen von Sulfaten oder Schwefelsäure, so trat in kurzer Zeit Reduktion ein, aber bis zu einem bestimmten Grade, so in einem Falle bis 2,85 Prozent (auf die ganze Lösung bezogen). Eine derartige Erscheinung wurde beim Hinzufügen von Schwefelsäure, Kaliumsulfat und schwefelsaurem Chrom bemerkt.

Eine Lösung von reinem Kaliumbichromat verhielt sich genau wie die Lösung von reiner Chromsäure; eine Reduktion trat erst nach Zusatz von Schwefelsäure oder von Sulfaten ein.

Verfasser meint, dass die Thatsache, dass Chromsäure je nach ihrem Gehalt an Schwefelsäure oder Sulfaten bis zu einem wechselnden

---

1) Americ. Chem. Journ. 22, 162. 1899.

Grade reduziert wird, vielleicht dazu dienen kann, die anwesende Menge jener Substanzen oder die relative Stärke der Säuren (?) zu ermitteln.

Es hat fast den Anschein, als ob hier eine katalytische Beschleunigung vorliegt, und es dürfte ein näheres Studium dieser Erscheinungen, das in meinem Laboratorium in Angriff genommen werden soll, von Interesse sein. (Vergl. auch weiterhin die Angaben von Buff.)

b) Bei hohen Temperaturen.

Um sich über das Verhalten des Chromoxyds bei hohen Temperaturen zu unterrichten, hat Moissan[1]) gewöhnliches, reines, wasserfreies, gepulvertes Chromoxyd unter die Elektroden eines elektrischen Ofens gebracht und den Lichtbogen überspringen lassen. Die Kohleelektroden waren zuvor im Chlorstrom auf hohe Temperatur erhitzt und im Stickstoffstrom abgekühlt worden.

Bei Anwendung von 30 Ampère und 55 Volt erhielt er eine schwarze, glänzende, warzenförmige Masse, besäet mit Partieen von kleinen, dunklen Kryställchen, die nach Behandeln mit Kaliumnitrat und Niederschlagen mit Merkurinitrat einen durchschnittlichen Gehalt von 51,9 Prozent Chrom aufwiesen, sehr nahe entsprechend der Formel $Cr_2 O_3$.

Die Krystalle waren sehr hart und gaben auf Porzellan einen grünen Strich.

Das geschmolzene Chromoxyd verbindet sich sehr leicht mit Calciumoxyd, und Moissan hat mehrere dieser Doppeloxyde erhalten, indem er eine Mischung von „lebendem" Kalk und Chromoxyd in verschiedenen Verhältnissen in einem Kalksteinofen mit Hilfe von 50 Volt und 1000 Ampère unter Verwendung möglichst reiner Kohleelektroden erhitzte. Neben dunkelgrünen, oft einige Millimeter langen Nadeln, die nicht weiter untersucht wurden, fanden sich nach Beendigung des Versuches in den Höhlungen des geschmolzenen Kuchens kleine, gelbe, lamellenartige, durchsichtige Krystalle, die von Wasser langsam zersetzt wurden. Die Analyse lieferte hierfür Zahlen, die sehr nahe der Formel $Cr_2 O_3 \cdot 4\, Ca O$ entsprachen. (Siehe auch S. 33.)

Erwähnenswert ist noch ein Versuch Moissans, bei dem er zu Aluminiumoxyd ein wenig Chromoxyd gab und die Mischung in einem Kohletiegel mit 50 Volt und 25 bis 30 Ampère schmolz. Hierbei sonderten sich von der Masse kleine rote Rubinkryställchen ab, die jedoch viel weniger schön als die von Fremy und Verneuil

1) Ann. Chim. Phys. [7], 4, 136. 1895.

hergestellten waren. Da aber der Versuch nur 10 bis 15 Minuten dauert, und anderseits das Aluminium bei diesen Temperaturen leicht flüchtig ist, so erscheint es wohl möglich, ohne viel Mühe hübsche Rubinkrystalle auf diesem Wege zu erhalten.

Im Anschluss an diese Arbeiten hat dann später Dufau[1]) eingehendere Versuche über die Darstellung von Chrom-Doppeloxyden gemacht.

Er benutzte zu seinen Arbeiten Moissans „Ofen aus kohlensaurem Kalk für Tiegel", in dessen Höhlung die Mischung der reinen und wasserfreien Oxyde, die kurz vorher im Perrotschen Ofen calciniert war, gebracht wurde. Um die Einwirkung des Ofenmaterials, des Kalkes, zu verhindern, wurde der Boden der Höhle mit einer Schicht des mit dem Chromoxyd gemischten Oxydes bedeckt und darauf die Mischung geschüttet, die dann noch mit einem Wall aus jenem Oxyde umgeben wurde.

Bemerkt sei, dass nach den Untersuchungen von Le Chatelier[2]) etwa bei 900^0 das Chromoxyd sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in eine andere Modifikation verwandelt, die in Säuren unlöslich ist und bei 440^0 weder von Schwefel, noch von Schwefelwasserstoff, Chlor oder Sauerstoff angegriffen wird. Bei sämtlichen nachfolgenden Versuchen war diese Umwandlung des gewöhnlichen Chromoxyds eingetreten.

Zur Gewinnung eines Chrom-Magnesium-Doppeloxydes wurde die Mischung von 150 g Cr_2O_3 und 40 g MgO in den Ofen gebracht und 10 Minuten lang mit 300 Ampère bei 45 Volt erhitzt. Nach dem Abkühlen fand man eine grünbraune, krystallinische, zum Teil geschmolzene Masse vor, die in der Wärme von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure langsam unter Chlorentwicklung angegriffen wurde, was auf das Vorhandensein von Chromat deutete, das auch leicht durch Behandeln der gestossenen Masse mit kochendem Wasser nachgewiesen werden konnte. Wurde diese Masse so lange mit Salpetersäure behandelt, bis sich nichts mehr löste, so stellte der krystallisierte Rückstand das bei den angewandten hohen Temperaturen beständige Doppeloxyd dar, das jedoch noch durch lamellenförmiges Chromoxyd verunreinigt war. Durch wiederholtes Zerreiben (lévigation) kann man es ziemlich leicht davon trennen. Dann verblieb ein dunkelgrünes, nahezu schwarzes krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als zusammengesetzt erwies aus kleinen

1) Ann. Chim. Phys. [7], 12, 257. 1897.

2) Bull. Soc. chim. [2], 47, 303.

octaedrischen Kryställchen, von denen die dünnsten schön grün durchscheinend und ohne Wirkung auf das polarisierte Licht waren. Ihre Dichte war 4,6 bei 20°, ihre Härte höher als die des Quarzes, ihr Pulver hellgrün; die Analysen stimmten gut auf die Formel $Cr_2 O_3 \cdot Mg O$.

Ein zweiter Versuch mit 50 Volt und 1000 Ampère lieferte eine braune, gänzlich geschmolzene, sehr harte Masse, die nur schwierig von Säuren angegriffen wurde; die von ihr sorgfältig getrennten Krystalle waren wiederum octaedrisch und zeigten die oben beschriebenen Eigenschaften.

Behufs Analyse wurde der fein gepulverte Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; dann wurden 200 bis 400 mg des Pulvers in einem Platintiegel mit etwa der zehnfachen Menge eines Gemisches, bestehend aus vier Teilen salpetersaurem und einem Teil kohlensaurem Kalium geschmolzen. Die Aufschliessung geschah in mehr oder weniger langer Zeit, je nach der Natur des Oxydes sehr regelmässig. Hielt man sie für beendet, so brachte man den Tiegel auf Rotglut und liess ihn dann erkalten. Durch Behandeln der Masse mit Wasser ging Chromat in Lösung, während das andere Oxyd, eventuell als Karbonat, zurückblieb.

Speziell beim Magnesiumchromit dauerte die Aufschliessung etwas lang, über eine halbe Stunde. Die Bestimmung des gelösten Chromates und des rückständigen Magnesiumoxyds geschah in gewöhnlicher Weise.

Das Magnesiumchromit zeigte charakteristische Reaktionen. Siedende Schwefelsäure löste gleichzeitig das Chrom und das Magnesium; ebenso Fluor- und Chlorwasserstoffsäure, wenn auch etwas langsamer, dagegen war kochende Salpetersäure ohne Wirkung gleich wie Chlor, Brom und Jod. Wie schon aus der Analyse zu ersehen, wirkten Oxydationsmittel nur langsam, selbst Sauerstoff bei Rotglut; dagegen bildete sich bei der Darstellung dieses Doppeloxydes im elektrischen Ofen stets eine beträchtliche Menge Magnesiumchromat.

Eine andere Verbindung als diese wurde im elektrischen Ofen trotz Variation der Strommengen nicht erhalten.

Zur Darstellung eines Chrom-Calcium-Doppeloxydes wurde eine Mischung von 115 g calciniertem Chromoxyd und 45 g ungelöschtem Kalk mit 700 Ampère und 50 Volt im elektrischen Ofen erhitzt. Das krystallinische Reaktionsprodukt zeigte neben den gelblichen Lamellen, die den von Moissan beschriebenen ähnelten (siehe vorher), mehrere Millimeter lange Nadeln von dunkler

Farbe in Gruppen von strahliger Natur. Mit 300 Ampère und 45 Volt erhielt man nur noch Nadeln, nicht mehr gelbliche Lamellen.

Um die Nadeln zu isolieren, wurden die im Ofen lose liegenden Krystallteile mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es trat eine lebhafte Reaktion ein unter gleichzeitiger, charakteristischer Braun- und dann Grünfärbung der Flüssigkeit und Chlorentwicklung. Nach Aufhören der letzteren setzte man die Behandlung mit kochender Chlorwasserstoffsäure fort, bis sich nichts mehr löste. Schliesslich entfernte man durch wiederholtes Zerreiben (lévigation) das anhaftende krystallisierte Chromoxyd. Den Rückstand bildeten dann tief dunkelgrüne prismatische Nadeln mit metallischem Reflex, von denen die dünnen unter dem Mikroskop schön grün durchscheinend waren. Ihre Dichte war 4,8 bei 18^0, ihre Härte nahezu 6, ihr Pulver hellgrün. Die Analysen ergaben Zahlen, die sehr nahe der Formel $Cr_2 O_3 \cdot Ca O$ entsprachen.

Dieses Doppeloxyd ist gegen chemische Reagentien ziemlich widerstandsfähig; durch Fluor wird es in der Kälte nicht angegriffen, jedoch bei geringer Temperaturerhöhung unter lebhaftem Erglühen und Entwicklung eines dicken gelben Rauches. Bei der Einwirkung von Chlor in heller Rotglut entsteht langsam Chlorcalcium, während das Chromoxyd nicht angegriffen zu werden scheint. Brom und Jod reagieren nicht. Der Oxydation ist das Calciumchromit leicht zugänglich; schon wenn es gepulvert auf noch nicht 100^0 an der Luft erwärmt wird, geht es zum Teil in Chromat über. Im Sauerstoff verbrennt es plötzlich bei der Temperatur, bei der Glas weich wird. Hingegen ist es gegen gelöste Fluor- und Chlorwasserstoffsäure und gegen konzentrierte Salpeter- und Schwefelsäure beständig. Wasserfreier Fluorwasserstoff giebt in der Rotglut Fluorcalcium und amorphes Chromoxyd, eine ähnliche Reaktion unter Erglühen giebt Chlorwasserstoff.

Von den Oxydationsmitteln wirkt besonders lebhaft Kaliumchlorat ein.

Zusammenfassend kann man nach den früheren Untersuchungen von Moissan und nach diesen neuen sagen, dass sich bei Anwendung von 300 Ampère und 45 Volt das Chromit $Cr_2 O_3 \cdot Ca O$ bildet; bei 700 Ampère und 50 Volt, also bei höherer Temperatur, erscheint noch eine zweite Verbindung $Cr_2 O_3 \cdot 4 Ca O$, die bei 1000 Ampère und 50 Volt vorherrschend wird.

Strontiumchromit ist bei hohen Temperaturen nicht beständig, es scheint sich noch leichter als Calciumchromit zu oxydieren. Unterwirft man nämlich ein inniges Gemisch von Strontium- und

Chromoxyd der erhitzenden Wirkung eines Lichtbogens bei Verwendung von 50 Ampère und 50 Volt oder von 300 Ampère und 55 Volt, so erhält man eine grüne krystallinische Masse, die nur Chromat und krystallisiertes Chromoxyd zu enthalten scheint. Auch stärkere elektrische Ströme ändern daran nichts.

Erfolgreich waren hingegen die Versuche mit Baryumoxyd, wobei eine sehr chromreiche Doppelverbindung gewonnen wurde. Nach 10 Minuten langer Behandlung des aus gleichen Teilen der beiden Oxyde bestehenden Gemisches mit 300 Ampère und 50 Volt fand man im Ofen eine geschmolzene grüne Masse mit krystallinischem Bruch, die man wie früher mit Chlorwasserstoffsäure behandelte; auch hier trat lebhafte Reaktion, Braun- und Grünfärbung der Flüssigkeit sowie Chlorentwicklung ein. Nach genügend langer Behandlung löste sich nichts mehr, und es hinterblieb ein Krystallgemenge; schüttelte man das Flüssigkeitsbad, so setzten sich zuerst dunkle glänzende Doppeloxydkrystalle ab und darüber grüne Lamellen von krystallisiertem Chromoxyd; durch wiederholtes Zerreiben konnte man sie trennen.

Das Doppeloxyd bildete kleine schwarze glänzende Krystalle, die ein braunes Pulver mit grünlichem Ton gaben; unterm Mikroskop erwiesen sie sich als durchscheinend und hexagonal. Ihre Härte war etwas höher als die des Quarzes, ihre Dichte 5,4 bei 15^0. Gegen Fluss-, Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure waren sie beständig.

Chlor und Brom wirkten langsam bei heller Rotglut unter Bildung des betreffenden Baryumhalogenids ein, während Chromoxyd nicht angegriffen zu werden schien, Jod war unwirksam. Im Sauerstoff bildeten sie noch unterhalb Rotglut unter hellem Erglühen Baryumchromat; sie waren überhaupt ähnlich wie Calciumchromit leicht oxydabel. Wasser- und Schwefeldampf waren selbst bei heller Rotglut ohne Wirkung; wasserfreies Fluor- und Chlorwasserstoffgas wirkten bei Rotglut unter Bildung der betreffenden Baryumverbindungen sehr langsam ein.

Nach den Analysen zeigte die Verbindung eine Zusammensetzung, die sehr gut der Formel $4\,Cr_2\,O_3 \cdot Ba\,O$ entsprach.

3. Chromsäureverbindungen.

a) Chromate von Schwermetallen.

Von Arthur B. Browne ist ein amerikanisches Patent[1]) auf die Herstellung von Bleichromat genommen worden, bei dem der elektrische Strom insofern eine Rolle spielt als er zur Herstellung des

1) Amerik. Patent Nr. 538998 vom 18. April 1894.

nötigen Alkalichromates gebraucht wird. Die Patentschrift selbst ist mir nicht zugänglich, doch dürfte die Anführung der Patentansprüche[1]) genügen.

Patentansprüche:

1. Die Methode zur Erzeugung von Bleichromat, darin bestehend, dass aus einer Lösung von Chromalaun Chromhydrat gefällt, dieses in überschüssigem Alkali gelöst, die stark alkalische Lösung mit einer Lösung gewöhnlichen Salzes vermischt, zur Erzeugung eines Gemisches von Kaliumchromat und -bichromat elektrolysiert und mit einer Lösung eines löslichen Bleisalzes, wie Nitrat, Acetat oder Chlorid zusammengebracht wird. Das gefällte Bleichromat wird mit Wasser gewaschen, abgesaugt und schliesslich getrocknet.

2. Die Methode zur Erzeugung von Bleichromat, darin bestehend, dass aus einer Lösung von Chromalaun Chromhydrat gefällt und nach Filtrieren und Auswaschen in überschüssigem Alkali gelöst, die stark alkalische Lösung mit einer Lösung gewöhnlichen Salzes vermischt, zur Erzeugung eines Gemisches von Kaliumchromat und -bichromat elektrolysiert und mit einer Lösung eines löslichen Bleisalzes, wie Nitrat, Acetat oder Chlorid, zusammengebracht wird. Das gefällte Bleichromat wird mit Wasser gewaschen, abgesaugt und schliesslich getrocknet.

3. Die Methode zur Erzeugung von Bleichromat, darin bestehend, dass durch Elektrolyse einer alkalischen Lösung von Chromhydrat ein Gemisch von Kaliumchromat und -bichromat hergestellt und diese Lösung mit einer Lösung eines löslichen Bleisalzes, wie Nitrat, Acetat oder Chlorid, zur Fällung von Chromblei gemischt wird. Letzteres wird filtriert, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und schliesslich getrocknet. —

In zwei deutschen und einer englischen Patentschrift von C. Luckow, die sich mit der elektrolytischen Herstellung von schwer löslichen Salzen und Oxyden befassen, finden wir spezielle Angaben über die Darstellung von neutralem und basischem Bleichromat. Wir wollen die Patente chronologisch durchgehen und das für uns Interessante herausholen.

Im ersten Patent[2]) will Luckow „die Theorieen elektrolytischer und hydrolytischer Dissociation“ bei der Darstellung von schwerlöslichen Salzen, bezw. Oxyden aus löslichen Metallanoden praktisch verwerten; er benutzt deswegen nur Elektrolyte, welche, wie er sagt, als

1) Official Gazette of the U. S. Pat. Office 71, 871. 1895.
2) D. R.-P. Nr. 91707 vom 4. Dezember 1894.

elektrolytisch oder hydrolytisch, oder hydrolytisch und elektrolytisch dissociert zu betrachten sind. Die Maxima der Dissociationen seien zwar bei den verschiedenen Salzen verschieden, schwanken jedoch für vorliegende Erfindung von etwa 0,3 bis etwa 3 Prozent gelöster Salze (Salz stets wasserfrei gerechnet); meistens genüge schon die Anwendung von 1,5 Prozent gelöster Salze.

„Hierdurch werden bei bedeutend geringerem Stromverbrauch wesentlich günstigere Resultate erzielt, als dies mit den bis jetzt zu gleichen oder ähnlichen Zwecken vorgeschlagenen elektrolytischen Verfahren möglich war."

Die neuen Theorieen waren Luckow augenscheinlich damals noch wenig verständlich; die Maxima der Dissociationen liegen für die in Betracht kommenden Salze (Natriumchlorat, -karbonat u. s. w.) bei unendlicher Verdünnung, die Maxima der Leitfähigkeiten jedoch, die man in derartigen Fällen, wenn es irgend angeht, mit Rücksicht auf die Energieersparnis wählt, bei viel höheren Konzentrationen.

Weiterhin giebt Luckow an, dass die gewünschten Reaktionen wesentlich glatter verlaufen, wenn man Gemische von Salzen anwendet, und zwar sind meistens Mischungen von etwa 80 bis 99,5 des einen, und 20 bis 0,5 Gewichtsteilen eines andern „spezifischen Salzes" zweckmässig. Zur Darstellung von Salzen nimmt man im allgemeinen etwa 80 Prozent der Mischung Salze solcher Säuren, welche mit dem Anodenmetall eine leicht lösliche Verbindung bilden würden, und etwa 20 Prozent solcher Säuren, welche mit dem Anodenmetall eine schwer lösliche Verbindung bilden würden.

In den meisten Fällen sind die Salze der Alkalien (Ammonium einbegriffen) und der alkalischen Erden gut zu verwenden.

Die Elektrolyte sollen „möglichst neutral, d. h. schwach sauer, schwach alkalisch oder neutral sein", und ihre Zusammensetzung soll möglichst konstant erhalten werden; ebenso werden die in Lösung gehenden Anoden nach Verbrauch bis zu etwa 1,5 mm Stärke erneuert.

„Als Elektroden verwendet man bei 1 qm Oberfläche der Anode zweckmässig acht positive und neun negative Elektroden, welche in einer Grösse von 200 mm Höhe und 300 mm Breite in 15 mm Entfernung voneinander aufgehängt sind, und deren Aufhänge-Vorrichtungen mit je 4 qdm Oberfläche in den Elektrolyten eintauchen. Das Material der Anoden ist je nach dem zu erzeugenden Produkt verschieden, das Material der Kathoden ist zweckmässig das gleiche wie das der Anoden, kann aber auch davon verschieden

sein. Zweckmässig werden die Kathoden in Säckchen von dünnem Stoff eingehüllt."

„Die Stromspannung sei bei Darstellung von Salzen: bei schwach sauren Elektrolyten etwa 1,3 bis 1,5 Volt, bei neutralen etwa 1,8 Volt, bei schwach basischen etwa 2 Volt."

Als Stromdichte wird etwa 0,005 Ampère pro qcm empfohlen. Die Temperatur soll 50° nicht überschreiten.

Zur Vermeidung von Betriebs-Störungen wird man thunlichst reine Materialien verwenden. Für die Darstellung von Bleichromat werden folgende spezielle Vorschriften gegeben:

Neutrales Bleichromat.

Als Elektrolyt dient eine 1½ prozentige wässerige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtsteilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtsteilen Natriumchromat.

Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Der Elektrolyt ist neutral. Die Stromspannung ist 1,8 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdm. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt neutral gehalten und vorsichtig Wasser und Chromsäure zugeführt.

Saures Bleichromat.

Als Elektrolyt dient die 1½ prozentige wässerige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtsteilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtsteilen Natriumbichromat.

Der Elektrolyt ist schwach sauer. Die Stromspannung ist 1,5 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdm.

Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt schwach sauer erhalten und vorsichtig Wasser und Chromsäure zugeführt.

Die in Betracht kommenden Patentansprüche lauten:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen und Oxyden, welche in Wasser oder verdünnten, neutralen oder schwach sauren oder schwach alkalischen Salzlösungen unlöslich oder schwer löslich sind, mittels Elektrolyse aus den verwendeten Metallanoden, gekennzeichnet durch die Verwendung von Elektrolyten, welche in den Zustand elektrolytischer oder hydrolytischer oder hydrolytischer und elektrolytischer Dissociation gebracht sind und nahe der Neutralitätsgrenze und durch Zuführung der bei der Elektrolyse ausscheidenden Agentien in der Zusammensetzung möglichst konstant gehalten werden, zu dem Zwecke, den Stromverbrauch sowie den Verlauf der Reaktionen günstig zu beeinflussen.

4. Das durch Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren, angewendet zur Herstellung von neutralem Bleichromat in der Weise, dass man die Lösung einer Mischung von Natriumchlorat mit Natriumchromat zwischen Bleielektroden unter Zuführung von Wasser und Chromsäure, bei neutraler Reaktion bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère pro qdm der Elektrolyse unterwirft.

5. Das durch Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren, angewendet zur Herstellung von saurem Bleichromat in der Weise, dass man die Lösung einer Mischung von Natriumchlorat und Natriumbichromat zwischen Bleielektroden unter Zuführung von Wasser und Chromsäure, bei schwach saurer Reaktion bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère pro qdm der Elektrolyse unterwirft. —

In dem zweiten Patente [1]) wird vorliegendes Verfahren erweitert. „Bei dem bereits geschützten Verfahren werden als Ausgangsmaterialien Elektroden, speziell Anoden, aus massiven Metallen verwendet, und die herzustellenden unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen bleiben während des Betriebes nicht auf den Anoden, wo sie entstehen, haften, sondern sie rollen lawinenartig von der Oberfläche der letzteren in die Tiefe der Bäder, wo sie sich am Boden in Form äusserst feiner Pulver ansammeln; es soll also dort bezüglich der zu erhaltenden chemischen Verbindungen gerade das Gegenteil dessen erreicht werden, was die Technik der elektrischen Sammler bei der Herstellung ihrer Elektroden zu erzielen bestrebt ist. Bei dem erweiterten Verfahren dagegen werden Elektrodengerüste von metallischer Leitfähigkeit mit unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen oder Metallen oder Erzen in möglichst fein verteiltem, d. h. gepulvertem Zustande als Ausgangsmaterialien dergestalt beschickt, dass die unlöslichen oder schwer löslichen Endprodukte während des Betriebes auf, bezw. in den Elektrodengerüsten haften bleiben. Die Herstellung der Elektroden und der Betrieb sind demnach hier sinngemäss die gleichen wie bei Herstellung und Formation der Elektroden für elektrische Sammler, deren Rippen-, bezw. Gittergerüste mit Metallstaub, bezw. unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen als wirksamer (aktiver) Masse ausgeschmiert werden."

Als Elektroden werden speziell Drahtgeflechte mit möglichst engen Maschen und dergl. empfohlen; inzwischen hat die Akkumulatorentechnik eine Reihe neuer praktischer Elektrodenformen erfunden,

1) D. R.-P. Nr. 105 143, vom 4. September 1895. (Vergl. auch das Zusatzpatent D. R.-P. Nr. 99 121, vom 13. Mai 1897. Anm. bei der Korrektur.)

die auch für den vorliegenden Fall brauchbar sein dürften. Um die Metallrippen, falls sie aus leicht veränderlichen Metallen bestehen sollten, nach Möglichkeit zu schützen, könne man sie z. B. mit feinstem Graphitstaub gut polieren (graphitieren) oder sie platinieren.

Nachdem die Teigmassen in die Gerippe eingeknetet oder eingeschmiert sind, werden letztere mit einem straff gespannten Sack aus Filtertuch oder dergl. umgeben.

Die Entfernung der Elektroden soll zweckmässig nur 20 mm betragen.

Was den Elektrolyten anbelangt, so soll ja nach Patent Nr. 91 707 das eine Anion die Lösung der massiven Anoden fördern, also mit den Anodenmetallen leicht lösliche Salze bilden, das andere die Anodenmetalle in die gewünschte schwer lösliche Verbindung überführen; „selbstverständlich fällt den ersten Anionen auch die Aufgabe zu, das Festhalten der direkt auf den Anoden entstehenden unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen zu verhüten. Wann der eine und wann der andere Bestandteil vorwiegen muss, wird durch die Natur der zu gewinnenden Produkte bestimmt."

Diese merkwürdige Erscheinung bedarf der Erläuterung. Wie kommt es, dass z. B. bei der Elektrolyse einer Mischung von Natriumchromat und -chlorat zwischen Blei-Elektroden sich ein feiner Niederschlag von chromsaurem Blei im Elektrolyten bildet und die Anode sich gut auflöst, während bei reiner Natriumchromatlösung die Lösungsfähigkeit der Anode bald leidet und letztere sich mit einem festhaftenden Niederschlag überzieht?

Vielleicht hängt diese Erscheinung mit der Vergrösserung der Löslichkeit zusammen, die chromsaures Blei in einer Lösung, die Natriumchlorat in reichlichem Überschuss enthält, sicherlich zeigen wird. Sie wird hervorgerufen durch die Bildung von nicht dissociiertem chlorsauren Blei. Diese vergrösserte Löslichkeit lässt wohl eine etwas grössere Übersättigung in Bezug auf chromsaures Blei zu und verhindert so die Bildung einer dichten, festhaftenden Schicht von Bleichromat unmittelbar auf der Anode.

Mit dieser Auffassung, die unter allem Vorbehalt gegeben sei, stimmt überein, dass die Stromdichte bei dem Prozess niedrig normiert ist; bei hoher Stromdichte ist die Bildung eines auf der Anode fest haftenden Niederschlages zu befürchten[1]).

---

1) Eine eingehende Untersuchung, die inzwischen in meinem Laboratorium angestellt ist, hat eine andere Erklärung für obige Erscheinung geliefert. Die Publikation der Arbeit wird im Jahrgang 1902 der Zeitschr. f. Elektrochemie erfolgen. Anm. b. d. Korrektur.



Bei dem erweiterten Verfahren soll übrigens das leicht lösliche Verbindungen bildende Salz nicht so stark vorherrschen, es soll nur etwa bis zur Hälfte oder bis zu zwei Dritteln im Salzgemisch vertreten sein. Die Temperatur wird gewöhnlich nicht über 50° gehalten, ohne dass höhere Temperatur jedoch ausgeschlossen ist.

Die Stromdichte beträgt wie bei dem ursprünglichen Verfahren am besten etwa 0,005 Ampère pro qcm; die Badspannung ist aber höher und liegt zwischen 2 und 4 Volt.

Schliesslich seien noch einige Worte über die allgemeinen Arbeitsbedingungen u. s. w. gesagt, so weit sie nicht schon in der ersten Patentschrift besprochen sind.

Die während der Elektrolyse an der Bildung der gewünschten Produkte beteiligten und aus der Lösung ausscheidenden Bestandteile, wie Wasser, Chromsäure u. s. w., müssen in der Weise ersetzt werden, dass sich weder die Konzentration noch die Neutralität des Elektrolyten wesentlich ändert. Umgekehrt ist die Anreicherung von Verunreinigungen und schädlichen Bestandteilen zu vermeiden.

Einblasen von Luft oder Wasserdampf in feiner Verteilung, also gute Rührung, ohne den Elektrolyten in zu starke Wallung zu bringen, ist von grossem Nutzen. —

Basisches Bleichromat (und Blei) stellt man demgemäss etwa in folgender Weise dar.

„Als Elektrolyt dient die $1\frac{1}{2}$ bis 2prozentige wässerige Lösung einer Salzmischung, welche zu je zwei Drittel aus Natriumchlorat und zu einem Drittel aus Natriumchromat besteht. Der Elektrolyt ist mit Natriumoxydhydrat schwach alkalisch gemacht. Die Anodengerüste bestehen aus platiniertem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Rotbleierz oder Phönizit. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Chromsäure liefern (was zu erwarten ist), so wird letztere dem Elektrolyten zugeführt."

Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren wird voraussichtlich darin liegen, sämtlichen Bleistaub oder Bleiglätte in Chromat zu verwandeln; einzelne Teilchen werden allseitig von Chromat umgeben und vor weiterem Angriff geschützt werden. Mindestens wird zur Umwandlung der letzten Reste ein unverhältnismässig hoher Stromverbrauch nötig sein, wenn man nicht mit unreinem Material vorlieb nehmen soll. Sodann macht bei derartigen Prozessen häufig Schwierigkeiten die Erzielung einer gewissen Korngrösse, die für den technischen Gebrauch gefordert wird, da von ihr die Farbe-

nuance oder, wie beim Bleisuperoxyd, die Reaktionsfähigkeit abhängt; dieser Umstand ist auch für das Patent Nr. 91707 zu beachten.

Patentanspruch:

Die Übertragung des durch das Patent Nr. 91707 geschützten Verfahrens auf die Verarbeitung von fein verteilten Metallen und Erzen, von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden und Salzen an beiden Polen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Ausgangsstoffe in metallisch leitende Elektrodengerüste eingefüllt oder eingestrichen und so unter Benutzung stark verdünnter Elektrolyte der Einwirkung des elektrischen Stromes gemäss Patent Nr. 91707 ausgesetzt werden. —

Das englische Patent[1]) stimmt inhaltlich mit den beiden deutschen Patenten überein. Über die Herstellung von Blei- und Kupferchromat sind jedoch noch einige speziellere Angaben gemacht.

Die Farbe des Bleichromats hängt von dem Bade ab; ein neutraler Elektrolyt, bestehend aus einer Lösung Alkalinitrat oder -acetat oder -chlorat mit Alkalichromat, bezw. Chromsäure, giebt mit Bleianoden ein prächtiges Chromgelb, das heller wird, wenn die Lösung anfängt sauer zu werden, und röter, wenn sie alkalisch wird. Schwach saure Lösungen geben daher ein feuriges Citronengelb und schwach alkalische ein prächtiges Chromorange, das bei steigender Alkalinität in Chromrot übergeht.

Bei der Herstellung des feurigen Chromgelbs muss man darauf achten, dass die Lösung an der Anode nicht zu sauer wird, weil diese sich sonst mit einer unlöslichen Schicht von Oxyd und Superoxyd überzieht; es empfiehlt sich, die nötigen Mengen an Chromsäure, bezw. Chromaten allmählich zuzusetzen.

Für die Erzeugung von Chromorange wählt man eine Mischung von Kaliumperchlorat und -chromat. Giebt man zu ihr noch etwas Alkali, so erhält man Chromrot.

Die Kosten zur Erzeugung von 100 kg chemisch reinem Chromgelb belaufen sich auf etwa 70 bis 80 und von 100 kg chemisch reinem Chromorange auf etwa 50 Shilling.

Kupferchromat wird, wenn man sich Kupferanoden bedient, auf ähnliche Weise gewonnen. Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung von Alkalinitrat, -sulphat, -chlorid oder -chlorat mit Chromsäure, bezw. einem löslichen Chromat. Ist die Lösung neutral oder schwach sauer, so fällt ein braunrotes Chromat, ist sie schwach

1) Engl. Patent Nr. 14801, vom 6. August 1895.

alkalisch, ein grünes. Je saurer die Lösung, desto heller wird das Braunrot, bis schliesslich, bei zu viel Säure, das Kupfer überhaupt nicht mehr ausfällt. Mit zunehmender Alkalinität wird die grüne Farbe des Niederschlages tiefer, aber auch stumpfer.

Gut geeignet für die Erzeugung von rotem Kupferchromat ist die sehr verdünnte Lösung eines Gemisches von sechs Teilen Natriumchlorat und einem Teil Natrumbichromat, während zur Darstellung von grünem Chromat eine verdünnte Lösung von vier Teilen Natrium- oder Kaliumchlorid und einem Teil Natriumchromat, der vor Beginn der Elektrolyse ein wenig Alkali zugesetzt ist, empfohlen werden kann. Die im Laufe des Prozesses verbrauchte Chromsäure muss natürlich stets ergänzt werden.

Die Stromdichte soll derart geregelt werden, dass kein freier Sauerstoff an der Anode entweicht; bei zu hoher Stromdichte fällt auch das erzeugte Produkt nicht fein genug aus.

Die Mengen freien Alkalis und freier Säure sollen $1\frac{1}{2}$ Volumprozente der Lösung nicht übersteigen, während die Salzkonzentration sich zwischen 0,3 und 3 (Gewichts-) Prozent halten soll. Auf diesen Umstand wird grosses Gewicht gelegt.

Eine grössere Verdünnung ist nicht ratsam wegen der zu gering werdenden Leitfähigkeit der Lösungen, eine geringere ebenfalls nicht, weil in derartigen Lösungen, besonders wenn sie zu viel Alkali oder Säure enthalten, die Anoden „mit schnell abnehmender Geschwindigkeit und mehr oberflächlich und ungleich“ oxydiert werden; auch leidet das Produkt und nimmt namentlich leicht eine krystallinische Form an. Nur wenn die Lösung innerhalb der oben angegebenen Grenzen zusammengesetzt ist, geht die Produktion eines rein amorphen und fein verteilten Pulvers vor sich.

Patentansprüche:

1. Der hierin beschriebene Prozess zur Erzeugung von unlöslichen oder praktisch unlöslichen Oxyden und Salzen aus sehr verdünnten neutralen oder schwach sauren oder alkalischen Lösungen, im wesentlichen wie auseinandergesetzt.

2. Bei der elektrolytischen Erzeugung von unlöslichen oder praktisch unlöslichen Oxyden und Salzen der gleichzeitige Gebrauch einer Anode, die aus dem betreffenden Metall besteht oder es enthält, und eines sehr verdünnten, neutralen oder schwach sauren oder alkalischen Elektrolyten, im wesentlichen wie beschrieben. —

Soweit meine Kenntnis reicht, sind bei den Versuchen, Chromfarben elektrolytisch in grossem Massstabe herzustellen, erheb-

liche technische Schwierigkeiten aufgetreten. Ob ihre Überwindung noch nicht gelungen ist oder ob sich das Verfahren schliesslich als unrentabel erwiesen hat — es ist mir nichts davon bekannt geworden, dass neuerdings elektrolytisch hergestellte Chromfarben in grösseren Mengen auf den Markt gekommen sind.

b) Chromate von Alkalimetallen und Chromsäure.

Schon im Jahre 1886 versuchte F. Fitz-Gerald das Problem zu lösen, Chromoxydverbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes in wohlfeilerer Weise als bisher zu Chromsäureverbindungen zu regenerieren. Vorzugsweise hatte er hierbei die nach der Erschöpfung der Chromsäureelemente in diesen befindlichen Chromoxydlösungen im Auge, indem er gleichzeitig wenigstens einen Teil von dem in diesen Lösungen vorhandenen Zinksulfat an der Kathode zu metallischem Zink verarbeiten wollte.

In der Patentschrift[1]) finden sich einige nähere Angaben.

Man elektrolysiert die zink- und chromsulfat- (oder auch chromchlorid-) haltige Flüssigkeit am besten unter Benutzung von Bleianoden, wenn auch andere wenig angreifbare Leiter, wie Platin und Kohle (?!) nicht ausgeschlossen sind. Als Kathoden gebraucht man Blei, Zink oder dergl., die gewöhnlich in eine saure Zinksulfatlösung tauchen, oder auch in eine Lösung von Ammoniakalaun, in der das Zinkoxyd aufgelöst worden ist. Ein Diaphragma scheidet Kathoden- und Anodenlösung. Man elektrolysiert so lange, bis die dunkel gefärbte Anodenlösung hellrot geworden ist. Das an der Kathode ausgeschiedene metallische Zink kann geschmolzen und auf diese Weise von dem gleichzeitig auf der Kathode niedergeschlagenen Chromoxyd getrennt werden.

Die auf diesem Wege erhoffte Gewinnung von metallischem Zink dürfte mit erheblichen Schwierigkeiten und Kosten verknüpft gewesen sein.

Um den unbequemen Transport grosser Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, lässt man die Lösungen der erschöpften Elemente in ein grosses Reservoir laufen, schlägt darin mit Kalk, gebrannter Magnesia oder dergl. Chrom- und Zinkoxyd nieder, lässt die überstehende Flüssigkeit ablaufen und bringt dann den festen Rückstand zu der Chromsäure-Regenerationsanlage. Dort werden die Oxyde entweder zusammen vermittelst einer verdünnten Mineralsäure gelöst oder zuerst mit Ammoniak oder der siedenden Lösung eines

1) Engl. Patent Nr- 5542, vom 21. April 1886.

fixen Alkalis behandelt, um das Zink in Lösung zu bringen, und dann zur Lösung des Chroms mit verdünnter Säure oder der kalten Lösung eines fixen Alkalis übergossen. Die Lösungen werden dann in der schon vorher beschriebenen Weise oxydiert, bezw. reduziert.

Die Patentansprüche lauten:

1. Der hierin beschriebene Prozess der elektrolytischen Regeneration oder Erzeugung von gelöster Chromsäure aus Chromsalz, das durch Reduktion dieser Säure entsteht, wenn sie zur Erzeugung von Sauerstoff, wie in galvanischen Elementen, oder von Chlor für Bleich- und andere Zwecke gebraucht wird.

2. Der hierin beschriebene Prozess der elektrolytischen Regeneration oder Erzeugung gelöster Chromsäure aus der durch die Erzeugung von Chlor oder Sauerstoff erschöpften oder reduzierten Lösung dieser Säure darin bestehend, dass die Lösung mit einer Chromoxyd (eventuell auch Zinkoxyd) fällenden Basis behandelt, das gefällte Chromoxyd wieder gelöst und durch Elektrolyse in Chromsäure verwandelt wird. —

Dass sich Alkalichromate direkt aus Chromeisenstein herstellen lassen, indem man diesen mit geschmolzenem Kali innig mischt und das Gemisch elektrolysiert, zeigt eine Notiz von E. F. Smith[1]) (siehe auch S. 32). Zwar hat er diesen Umstand nur zur analytischen Bestimmung des Chroms im Chromeisenstein benutzt; die Methode bietet aber weitergehendes praktisches Interesse und giebt Fingerzeige für eine etwa zu unternehmende Gewinnung von Chromaten mit Hilfe des elektrischen Stromes im Grossbetriebe.

Bei den ersten Versuchen wurde eine Stromstärke von 1 Ampère benutzt. Nach 15 Minuten war die Oxydation des Minerals scheinbar beendigt. Ein stärkerer Strom wirkte ungünstig: „Unter anderm ergab sich, dass ein starker Strom hauptsächlich auf die im Erze enthaltenen Eisenoxyde und das verwandte Kali einwirke, und dabei grössere oder kleinere Mengen der betreffenden Metalle abgeschieden werden. Der eben erwähnte Vorgang scheint nach teilweiser Zersetzung des Minerals einzutreten, so dass stets etwas Chromeisenstein unzersetzt zurückbleibt."

Schliesslich wurden gute Resultate bei folgender Arbeitsweise erhalten.

30 bis 40 g kaustisches Kali wurden in einem Nickeltiegel von $1\frac{7}{8}$ Zoll Höhe und 2 Zoll Weite zum Schmelzen gebracht und so

1) Berl. Ber. **24**, 2182. 1891.

lange erhitzt, bis das überschüssige Wasser verdampft war. Sodann wurde der Tiegel auf einen schweren Kupferdrahtring gestellt, der mit der Anode einer Batterie in Verbindung stand, das fein zerriebene Mineral (0,1 bis 0,5 g) auf das flüssige Kali gebracht und als Kathode ein Platinstab hineingesteckt. Der Tiegel wurde während der Elektrolyse bedeckt gehalten und gelinde erwärmt. Vor Beendigung des Versuches empfahl es sich, den Strom zu wenden, weil sich auf der Kathode metallisches Eisen niederschlug, das Erzteilchen umhüllte und sie vor der Aufschliessung schützte. Durch Wenden des Stromes wurden letztere freigelegt und der Oxydation preisgegeben.

Mehr als 1 Ampère für die oben angegebene Erzmenge zu nehmen, ist, wie schon angedeutet, nicht zweckmässig; nach 30 bis 40 Minuten ist das Erz, selbst wenn es sehr widerstandsfähig ist, aufgeschlossen. Dass dies thatsächlich der Fall ist, erkennt man daran, dass der in Wasser unlösliche Rückstand des Tiegelinhaltes sich in warmer Salzsäure völlig auflöst. Sollte dies nicht der Fall sein, so war die Zersetzung unvollständig. Das Chromat kann in dem wässerigen alkalischen Filtrat nach einer der gewöhnlichen Methoden bestimmt werden.

Mit dem Problem der elektrolytischen Oxydation alkalischer Chromoxydlaugen befasst sich ein Aufsatz von C. Häussermann[1]). Häussermann brachte eine Lösung von Chromoxyd in überschüssiger konzentrierter Natronlauge in eine den Anodenraum bildende poröse Thonzelle und stellte letztere in ein mit Wasser gefülltes, den Kathodenraum darstellendes Glasgefäss. Als Anode diente ein Platin-, als Kathode ein Eisenblech von je 7×12 qcm wirksamer Oberfläche. Die Spannung ging schliesslich bei einer Stromstärke von 2 Ampère auf 5 Volt zurück. An der Anode bildete sich chromsaures Natrium und etwas Sauerstoff, an der Kathode Natronlauge und Wasserstoff. Der ohne äussere Wärmezufuhr ausgeführte Versuch wurde vor vollständiger Oxydierung des Chromits unterbrochen und ergab, dass durch je eine Ampèrestunde 0,563 g der ursprünglichen Natriumverbindung in die sauerstoffreichere Form übergeführt waren, was einer Stromausbeute von 42 Prozent entsprach.

Weiterhin wurde unter Beibehaltung derselben Versuchsanordnung die Herstellung von Bichromat aus neutralem Chromat versucht, indem der Anodenraum mit einer Lösung von 58 g Na_2CrO_4 in 0,5 Liter Wasser beschickt wurde. Bei einer Strom-

1) Dinglers Polytechnisches Journal 288, 161. 1893.

stärke zwischen 2 und 3,5 Ampère ging die Spannung schliesslich auf 6 Volt hinunter; nach $8^1/_2$ Stunden wurde der Versuch abgebrochen. An der Anode war Sauerstoffentwicklung und Ozongeruch, an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung bemerkbar; eine Erwärmung fand nicht statt. Die Flüssigkeit im Anodenraum nahm nach einiger Zeit eine rote, diejenige im Kathodenraum eine gelbliche Färbung an; letztere Erscheinung wird als „die Folge einer Diffusion oder Wanderung von neutralem Chromat hingestellt". Um Missverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, dass das Chromation CrO_4, da es negativ elektrisch geladen ist, unter dem Einfluss des Stromes zur Anode wandert. Nur durch Flüssigkeitsströmungen kann eine geringe Menge Chromat in den Kathodenraum gelangen. Die Analyse ergab auch, dass nach Beendigung der Elektrolyse in der Kathodenflüssigkeit neben 14 g Natronlauge nur 0,4 g neutrales Chromat vorhanden waren; die Anodenflüssigkeit lieferte nach dem Konzentrieren eine Krystallisation von über 40 g $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Falls die Natronlauge wieder in den Kreislauf der Fabrikation — zum Auslaugen des Röstgutes — zurückgegeben wird, schadet die Chromatzumischung nichts. Überschüssiges Natronhydrat, das sich auch bei der früher üblichen Auslaugung des Calciumchromat enthaltenen Röstgutes mit wässeriger Sodalösung bildete, wirkt nicht störend, und es kann somit die durch Auslaugen der gerösteten Masse gewonnene und Natriumchromat neben Natronlauge enthaltende Flüssigkeit ohne weiteres, eventuell nach dem Konzentrieren, der Elektrolyse unterworfen und auf Bichromat verarbeitet werden.

Um völlig klar zu sein, sei der alte Prozess zur Herstellung von Bichromat mit dem von Häussermann empfohlenen elektrolytischen im Zusammenhang kurz verglichen. Zunächst sei jedoch noch bemerkt, dass Häussermann die eventuelle praktische Verwertung der Überführung von Natriumchromit in Chromat auf elektrolytischem Wege dahingestellt sein lässt und sich nur mit der des Chromats im Bichromat befasst.

Nach der von Häussermann (l. c.) besprochenen alten Methode wurde, wie schon kurz erwähnt, das Calciumchromat enthaltende Röstgut mit wässeriger Sodalösung [1]) behandelt, wodurch sich unlöslicher kohlensaurer Kalk und lösliches Natriumchromat neben etwas freier Natronlauge bilden. Die Lösung wird nach Filtration konzentriert und mit so viel Schwefelsäure versetzt, als zum Neutralisieren der Natronlauge, sowie zur Überführung des neutralen

1) Vielfach wird Na_2SO_4-Lösung verwandt.

Chromates in Dichromat nötig ist. Unter den richtigen Konzentrationsbedingungen scheidet sich der grösste Teil des Sulfates in wasserfreier Form ab, während das Dichromat in Lösung bleibt.

Nach dem neuen Vorschlag soll die alkalische Chromatlauge in den Anodenraum einer Zelle kommen, in deren Kathodenraum reines Wasser[1]) gebracht wird. Bei der Elektrolyse entsteht Bichromat und auf der Kathodenseite Natronlauge, von der übrigens ein nicht unbeträchtlicher Teil zur Anode wandert infolge der grossen Wanderungsgeschwindigkeit des *OH*-Ions. Nach Beendigung soll die Kathodenlauge, bezw. ein Teil, an Stelle eines Teiles der Sodalösung zur Ausziehung des Röstgutes Verwendung finden, es würde sich dann mit dieser Lauge das Calciumchromat zu Calciumhydrat und gelöstem Natriumchromat umsetzen, welch letzteres wiederum in den Anodenraum des Elektrolysiergefässes zu weiterer Oxydation käme.

Die völlig sulfatfreie Bichromatlösung der Anodenseite kann direkt zur Oxydation benutzt oder auf festes Bichromat verarbeitet werden.

Es ist vielleicht zweckmässig, darauf hinzuweisen, welche Rolle eigentlich der elektrische Strom bei dieser Umwandlung von Chromat in Bichromat, die im Anodenraum vor sich geht, spielt. Eine Oxydation findet, abgesehen von etwaigen Nebenprozessen, nicht statt, sondern es wird quantitativ Sauerstoff entwickelt. Dadurch wird aber der Elektrolyt sauer, und Säure bewirkt ja, wie bekannt, die Umwandlung. Der Strom zerlegt also bei diesem Anlass das Neutralsalz nur in Basis und Säure. Nebenbei sei bemerkt, dass nach den Untersuchungen von Ostwald[2]) der Chromsäure die Formel $H_2 Cr_2 O_7$ zukommt.

Häussermann scheint sich von diesem Verfahren viel versprochen zu haben, denn er sagt:

„Nach dem Vorstehenden kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Einführung der Elektrolyse in die Fabrikation der Alkalibichromate einen erheblichen Fortschritt bedingt, und dass das beschriebene Verfahren, welches zum Patent angemeldet ist, in der Folge eine wichtige Rolle in der Technik zu spielen berufen sein dürfte."

Das Patent ist niemals zur Auslage gekommen und auch von einer technischen Verwertung des Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

1) In der Praxis natürlich nicht empfehlenswert; man wird zweckmässig eine nicht zu konzentrierte Lösung von Natronlauge nehmen.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 78. 1888.

Die Elektrolyse der chromsauren Alkalien an sich ist, wie auch besonders hervorgehoben wird, nicht neu, indem schon Buff[1]) im Jahre 1856 gelöstes neutrales Kaliumchromat zerlegte. Er wurde zu diesen Versuchen durch eine Angabe von Geuther veranlasst, der gefunden haben wollte, dass bei der Elektrolyse von wässeriger, reiner Chromsäurelösung an der Kathode neben Wasserstoff metallisches Chrom abgeschieden wurde und die an der Anode entwickelte Sauerstoffmenge um ein Drittel und mehr grösser war, als man nach der durchgegangenen Elektrizitätsmenge erwarten sollte. Diesen Befund konnte Buff nicht bestätigen; die Sauerstoffentwicklung entsprach stets dem Faradayschen Gesetz, und bei der Elektrolyse der zehnprozentigen Chromatlösung auch die Wasserstoffentwicklung.

Dagegen wurde bei der Elektrolyse einer etwa fünfprozentigen Lösung von reiner Chromsäure Reduktion beobachtet, und zwar um so mehr, je geringer die Stromdichte war.

Zusatz von Schwefelsäure verstärkte die Reduktion. Bei der Elektrolyse von saurem, chromsaurem Kalium wurden ähnliche Ergebnisse wie bei der der Chromsäure erzielt. Diese Befunde stimmen zum Teil mit den viel später von Reese (S. 72) gemachten überein.

Die Bildung von Bichromat an der Anode bei der Elektrolyse des neutralen Chromates wurde nicht konstatiert, man kann nur aus der Bemerkung: „Die Flüssigkeit in der Umgebung des positiven Poles rötete sich allmählich und nahm saure Reaktion an" schliessen, dass es thatsächlich entstanden war[2]).

Bichromsaures Kalium lässt sich nach einem Hinweis von R. Lorenz[3]) mit Hilfe des elektrischen Stromes auch direkt aus Ferrochrom erzeugen. Er brachte letzteres als Anode in eine Lösung von Ätzkali und benutzte als Kathode eine poröse Kupferoxydplatte. Schon bei Anwendung von 2 Volt Klemmenspannung rannen dicke, rote Schlieren von der Anode herab, und Sauerstoffentwicklung war, selbst bei beträchtlicher Erhöhung der Spannung, nicht zu bemerken.

Da das Ferrochrom zu etwa gleichen Teilen aus Eisen und Chrom bestand, so konnte man vermuten, dass, neben dem roten

---

1) Ann. d. Chemie u. Pharmasie **101**, 1. 1857.

2) In einem Artikel von Morges (Compt. rend. **87**, 15. 1878) findet sich die Bemerkung, dass bei der Elektrolyse von Kaliumchromat Bildung von Bichromat an der Anode stattfindet; auch wird dort erwähnt, dass Chromsäure in verdünnter Lösung durch den elektrischen Strom zum Teil zu chromsaurem Chromoxyd reduziert wird.

3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **12**, 396. 1896.

Chromat sich auch Kaliumferrat bilden würde. Es war dies nicht der Fall. Schon die rein rote Farbe liess dies erkennen; das Eisen sammelte sich als Hydroxydschlamm am Boden des Gefässes, in der Lösung war es kaum nachweisbar.

Im wesentlichen den gleichen Gedanken, den Lorenz hatte, hat zwei Jahre später Heibling in England zum Patent angemeldet[1]). Er gebraucht als Anode eine Legierung von Eisen und Chrom mit einem Mindestgehalt von 55 Prozent Chrom, als Kathode Kohle oder Eisen und als Elektrolyten Lösungen von Alkalisalzen, vorzugsweise von Alkalichlorid. Sodann umgiebt er beide Elektroden mit Glocken, die die Möglichkeit des getrennten Auffangens von Wasserstoff und Chlor, sowie weiterhin die Herstellung von reiner Chlorwasserstoffsäure gewähren sollen. Die Menge des an der Anode auftretenden Chlors stellt, wie bemerkt sei, den bei der Chromatdarstellung auftretenden Stromverlust vor. Das Eisen der Anode geht in Oxyd über.

Die zur Elektrolyse nötige elektromotorische Kraft soll 1,5 Volt, und die zur Herstellung von 1 kg krystallisierten Natriumbichromates ($Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$) erforderliche Energiemenge zwei Kilowattstunden betragen. Da zur Herstellung von 1 kg krystallisierten Natriumbichromates gegen 1100 Ampèrestunden erforderlich sind, so entspricht das einer Stromausbeute von etwa 80 Prozent.

Erwähnenswert ist noch, dass, falls die Anode weniger als 55 Prozent Chrom enthält, sowohl Eisen wie Chrom gleichzeitig oxydiert werden, ohne dass sich Chromate bilden. Enthält die Legierung Krystalle (von nahezu reinem Chrom?) in ihrem Innern, so können diese am Ende der Operation mit Graphit in ein verwertbares Handelsprodukt umgeschmolzen werden; man erhält auf diese Weise Chrom, das praktisch frei von Eisen ist.

Alles Übrige ist aus den nachstehenden Patentansprüchen zu ersehen.

1. Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Alkalibichromaten, bestehend aus elektrolytischen Zellen, die die Lösung eines Alkalisalzes, z. B. eines Chlorides, Nitrates, oder von Ätzalkali enthalten, und Anoden aus Chrom oder einer Chromeisenlegierung mit einem Chrommindestgehalt von 55 Prozent und beliebige Kathoden haben. Diese Zellen sind in kaskadenförmig ansteigenden Abteilungen in der Weise angeordnet, dass der Elektrolyt die Zellen nacheinander durchfliesst, indem er frei nach

1) Engl. Patent Nr. 4624 vom 24. Februar 1898.

Massgabe der Niveaudifferenz aus der einen Zelle in die andere überläuft, im wesentlichen wie beschrieben.

2. Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Alkalibichromaten, bestehend aus elektrolytischen Zellen, die die Lösung eines Alkalisalzes, z. B. eines Chlorides, Nitrates oder von Ätzalkali enthalten, und Anoden aus Chrom oder einer Chromeisenlegierung mit einem Chrommindestgehalt von 55 Prozent und beliebige Kathoden haben. Die verschiedenen Elektroden sind durch getrennte Sammler in Glockengestalt überdeckt, welche dazu bestimmt sind, die an den beiden Polen entweichenden Gase, Wasserstoff und Chlor, zu sammeln und für die Erzeugung von reiner Chlorwasserstoffsäure nutzbar zu machen, im wesentlichen wie beschrieben.

3. In dem für die elektrolytische Darstellung von Alkalibichromaten beschriebenen Apparat die Anordnung einer Anzahl von Kohlenanoden, entweder in jeder Zelle oder in mehreren Zellen jeder Abteilung, zu dem Zwecke, das Freiwerden des Chlors aus dem Elektrolyten zu erleichtern. —

Ausser Fitz-Gerald (Seite 86) haben bisher alle Erfinder die Herstellung, bezw. Regeneration von Chromaten in alkalischer Lösung erstrebt. Da nun aber in der Praxis gerade häufig Natriumchromat in schwefelsaurer Lösung zur Oxydation benutzt wird, so würde sich bei Vornahme der Regeneration in alkalischer Lösung neben dem Verlust an Schwefelsäure, noch der an Natronlauge einstellen.

Diese und andere Übelstände (hohe Spannung) werden, wie es in der Patentschrift[1]) der Höchster Farbwerke heisst, „durch ein rationelles Verfahren vermieden, das, wie bereits durch eine grosse Anlage nachgewiesen wurde, von hoher wirtschaftlicher Bedeutung ist. Man geht von der Lösung eines Chromsalzes in der betreffenden Säure, z. B. von Chromsulfat in Schwefelsäure aus, und zwar am besten von einer Lösung mit möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit; man kann etwa 100 g Cr_2O_3 und 350 g H_2SO_4 mit Wasser zu 1 Liter auffüllen. Mit dieser Lösung füllt man nun sowohl die Anoden-, wie die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen, ausgebleiten Gefässes (als Elektroden dienen Bleiplatten). Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf beiden Seiten ein, auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite

1) D. R.-P. Nr. 103860 vom 12. Juni 1898; identisch mit dem amerikanischen Patent Nr. 630612, das die Namen Le Blanc und Reisenegger trägt.

oxydierte Lauge kann ohne weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Überschuss der ersten zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprozesses, indem die Lauge abwechselnd an die Kathode und Anode gebracht wird, dass nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure u. s. w. stattfindet, und dass thatsächlich dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne irgend einen Verlust an Substanz beliebig lange als vorzüglicher Sauerstoffüberträger dienen kann. Die Spannung beträgt bei einer Stromdichte von über 0,03 pro qcm kaum 3,5 Volt bei etwa 50°".

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege, darin bestehend, dass man die Lösung eines Chromoxydsalzes in der zugehörigen wässerigen Säure, z. B. von Chromsulfat in Schwefelsäure, sowohl als Anoden-, wie Kathodenflüssigkeit benutzt, aber wechselnd in der Weise, dass das aus der jeweils entstandenen Chromsäure nach der Benutzung in der Fabrikation zurückgebildete Chromoxyd nunmehr auf der Kathodenseite, die bisherige Kathodenflüssigkeit auf der Anodenseite Verwendung findet. —

Einen interessanten Artikel von Regelsberger über die Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien brachte im Jahre 1899 die Zeitschrift für angewandte Chemie[1]). Nach kurzer Besprechung der bis dahin vorliegenden Verfahren zur Erzeugung von Chromsäure ging Regelsberger zur Beschreibung der von ihm selbst angestellten Versuche der elektrolytischen Regenerierung der Chromsäure über.

Zuerst versuchte er die Oxydation fester, chromoxydhaltiger Rückstände in alkalischer Lösung auszuführen und ging von der oxydierenden Wirkung des Chlorkalkes aus, ähnlich wie dies Dercum[2]) für die Chromlaugen gethan hatte. Da jedoch die Resultate wenig günstig waren, und es überhaupt wirtschaftlich wünschenswert schien, die Gewinnung des Oxydationsmittels (des Chlorkalkes) und die Regenerierung der Chromsäure in einem

1) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1123. 1899.
2) Engl. Patent Nr. 3801 vom 15. Februar 1898.

Prozess zu verbinden, so wurde eine Lösung von Chloriden als „Hilfselektrolyten" elektrolysiert und in diese Lösung allmählich Chromhydroxyd eingetragen. Bei genügend langem Stromdurchgang fand in der That vollständige Überführung des zugesetzten Chromoxyds in Chromat statt, während z. B. bei Anwendung von Alkalisulfaten eine derartige Oxydierung nicht nachzuweisen war; sie begann erst nach Zusatz einer gewissen Menge Chlorid.

Auch bei Anwendung von Chromchlorid allein entstand nur Chlor und metallisches Chrom; hier bedurfte es aber einer grösseren Menge Chloridzusatzes, um Oxydation zu Chromsäure einzuleiten.

Hieraus wurde gefolgert, „dass die beste Stromausbeute dann erreicht werden muss, wenn in einer fast gesättigten Alkalichloridlösung stets so viel Chromoxyd erhalten (sic!) wird, als dem angewandten Strom in der Zeiteinheit äquivalent ist, wobei natürlich für eine gute Verteilung des Chromoxyds Sorge zu tragen ist".

Das Oxydationsprodukt war übrigens Bichromat und liess sich in der Lösung ziemlich weit anreichern, ohne bedenkliche, wenn auch merkliche Herabminderung der Stromausbeute. Bei Anwendung von KCl als Hilfselektrolyten krystallisierte schliesslich Kaliumbichromat aus der heissen Lösung in reinster Form aus, während bei Natriumbichromatlösungen zuvor der grösste Teil des Chlornatriums durch Eindampfen entfernt werden musste.

Durch nicht gerade klare, theoretische Auseinandersetzungen will dann weiter Regelsberger nachweisen, „dass bei gleicher Leistung in Bezug auf Chromatbildung der höchste Stromverbrauch (in Ampèrestunden) bei Anwendung eines Chromsalzes, ein bedeutend geringerer ($^4/_7$ des ersteren) bei Anwendung von Chromhydroxyd und der geringste ($^3/_7$ des ersteren) bei Anwesenheit eines der Bichromatlösung äquivalenten Menge einer Base statthat".

In Bezug auf die Versuchsanordnung wird erwähnt, dass ein Diaphragma nicht erforderlich ist. Für grössere Versuche (für 40 Ampère und mehr) wurde ein viereckiger Metallkasten benutzt, „dessen Unterteil dachförmig gebildet und mit Flansch an einen innen mit vulkanisiertem Gummi bekleideten Oberteil angeschlossen wurde. In diesem Falle diente der Unterteil gleichzeitig als Kathode, der gegenüber eine ebenfalls dachförmig ausgebildete Anode aus Platinanetz eingehängt wird". Zur besseren Durchmischung wurde Luft eingeblasen; für kleinere Versuche genügte die übliche Anordnung, z. B. zwei lotrechte Platinelektroden in einem Becherglas. Ein anderes passendes Anodenmaterial, wie Platin, wurde nicht gefunden; PbO_2 zeigte eine zu geringe Leitfähigkeit, und

Kohle wurde zu stark angegriffen. Folgende Versuchsresultate seien gegeben:

1. 400 ccm gesättigter Na_2SO_4-Lösung + 100 g $NaCl$ zu 450 ccm Lösung und allmählicher Zusatz von 140 ccm Chromalaunlösung, enthaltend 4,20 g Cr_2O_3. Angewandt 12,84 Ampèrestunden. Spannung 3,55 Volt bei 49° bis 66° und etwa 15 mm Elektrodenabstand. Stromdichte auf der Anode, die 24 qcm Oberfläche hatte, 0,178 Ampère pro qcm, auf der Kathode mit 94 qcm Oberfläche 0,0454. Es wurde eine Stromausbeute an $K_2Cr_2O_7$ von 34,2 Prozent erhalten. Fast alles Cr_2O_3 war verbraucht.

2. 200 ccm 25prozentiger KCl-Lösung mit allmählichem Zusatz von 62,6 ccm neutraler Chromalaunlösung, enthaltend 1,9 g Cr_2O_3. Angewandt 5,6 Ampèrestunden. Anfangs entstand ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag, der jedoch bald bis auf einige Flöckchen verschwand; Cr_2O_3 war zum Schluss nicht mehr vorhanden. Die Stromausbeute an $K_2Cr_2O_7$ entsprach 36 Prozent.

3. 25prozentige KCl-Lösung — allmählich Zusatz von Chromchloridlösung (aus 100 g Chromhydroxyd = 50 g Cr_2O_3 mit HCl gelöst und durch mehrmaliges Eindampfen möglichst neutralisiert). 32,5 Ampèrestunden. 4 Volt bei 60°. Die Stromausbeute an $K_2Cr_2O_7$ betrug 35 Prozent; nahezu die Hälfte war auskrystallisiert.

4. 25prozentige KCl-Lösung, allmählich 50 g gefälltes Chromhydroxyd mit 21 g Ätzkalk eingetragen. 29,5 Ampèrestunden. Anodenstromdichte 0,754 Ampère pro qcm, 4,45 Volt bei 48°. 61,9 Prozent Stromausbeute an $K_2Cr_2O_7$. Ein Teil war auskrystallisiert.

5. Gesättigte $NaCl$-Lösung — eingetragen Lösung von 50 g Chromhydroxyd in 12,75 g $NaOH$. 36 Ampèrestunden. Anodenstromdichte 0,692 Ampère pro qcm, 5,2 Volt bei 78°. 63 Prozent Ausbeute. Bei den beiden letzten Versuchen wurde die Bildung eines dunkelbraunen, aus Cr_2O_3 und CrO_3 bestehenden Niederschlages besonders bemerkbar.

In Bezug auf die praktische Verwertung der Methode wird gesagt, sie wäre diskutabel, wenn nicht die Oxydation in saurer Lösung meistens einen einfacheren Weg darböte. Immerhin könnte sie für einige besondere Fälle in Betracht kommen, z. B. wenn die Chromabfälle in fester Form vorlägen oder zum Zwecke der Reinigung zuerst eine Ausfällung des Chroms aus den Laugen als Chromoxyd angezeigt wäre. Es liesse sich auch der Fall denken, dass die alkalisch-elektrolytische Oxydation vorteilhaft als Hilfsoperation auf die Glühung des Chromoxyds mit Kalk folgte.

Im ganzen kann man sagen, dass die Aussichten für die praktische Verwertung dieser alkalischen Oxydation selbst bei billiger elektrischer Energie zur Zeit sehr gering sind.

Bei Ausführung der Oxydation in saurer Lösung bediente sich Regelsberger zuerst stets der Platinanoden und hatte auch bei Anwendung eines Diaphragmas wenig Erfolg. Erst als er Bleianoden nahm, bekam er in schwefelsaurer Lösung befriedigende Resultate. Nach Elbs[1]) bekommt man übrigens bei Verwendung frisch ausgeglühter Platinanoden bei niedriger Stromdichte auch leicht bis 70 Prozent Stromausbeute.

Die Ausführung der Elektrolyse ging aus Gründen der Spannungsersparnis am besten in warmer Lösung vor sich; auch schien Erhöhung der Temperatur auf die Ausbeute selbst nur von günstigem Einfluss zu sein. Als praktisch wird der im Patent der Höchster Farbwerke (siehe Seite 93) vorgesehene Wechsel von Kathoden- und Anodenlauge gerühmt. Ein Eisengehalt der Laugen soll vermieden werden, da derselbe zu Stromverlusten Anlass geben würde — was übrigens dann nicht der Fall sein wird, wenn bei Verwendung der oxydierten Lauge das Eisen auch oxydierende Wirkung ausübt.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von reiner Chromalaunlösung mit oder ohne freie Schwefelsäure als Elektrolyt bis zu 92,5 Prozent, wenn 70 Prozent der vorhandenen Menge oxydiert wurde, und 80 Prozent bei 86 Prozent Oxydationswirkung. Die angewandte Chromalaunlösung enthielt etwa 30 g Cr_2O_3 im Liter.

Sobald der grösste Teil des Chroms oxydiert war, trat starke Sauerstoffentwicklung ein, was praktisch als ein Zeichen für Entfernung der Lauge oder für Vergrösserung der Cirkulationsgeschwindigkeit anzusehen sein dürfte.

Bei jeder Elektrolyse bildete sich in geringer Menge ein gelblich-weisser Schlamm der aus Bleisulfat und Bleichromat bestand, und ein bräunlicher Belag der Anoden, der jedoch die Spannung kaum beeinflusste, da er, wie es schien, leicht abstossbar war.

Bei einer Anodenstromdichte von 0,065 bis 0,070 Ampère pro qcm, einer etwas grösseren Kathodenstromdichte und einem Gesamtstrom von 42 Ampère konnte bei 75° mit 3 Volt Spannung gearbeitet werden; um diese Spannung bei 30° zu erreichen, durfte nicht über 0,03 Ampère pro qcm hinausgegangen werden. Als

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 388. 1900.

Apparat diente ein Bleikasten. In demselben befanden sich die Diaphragmen mit den Kathoden aus beliebig leitendem Material. Als Anode konnte der Bleikasten oder besondere, das Diaphragma umschliessende, durchlochte Bleiplatten genommen werden.

Der Kraftverbrauch wird auf 8 bis 11 Kilowatt während 24 Stunden für 100 kg $Na_2Cr_2O_7$ berechnet. Dazu kommen noch die Kosten der einfachen Apparatur, wobei hauptsächlich die Diaphragmen, nach Regelsbergers Meinung, in Betracht fallen, was jedoch heutzutage nicht mehr der Fall ist, und schliesslich die Bedienung der Apparate, die sich zum grössten Teil einfach und maschinell gestalten lässt. „Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass mit dem neuen Verfahren die Regenerierungskosten für 100 kg $Na_2Cr_2O_7$ nicht über 20 Mk. hinausgehen." Allerdings billige elektrische Energie vorausgesetzt. Diese Kosten von 20 Mk. vergleicht Regelsberger mit dem Preis für 100 kg käuflichen Bichromats, der damals 54 Mk. betrug, „ungerechnet bei letzterem noch die zur Hervorrufung der Oxydationswirkung notwendige Menge Schwefelsäure, die bisher immer verloren gegeben wurde". Richtiger wäre der Vergleich mit den bisherigen Regenerationskosten gewesen, die übrigens insgesamt auch nicht unerheblich höher als 20 Mk sein dürften.

Regelsberger schliesst mit den Worten:

„Dem Verfahren der „Oxydation in saurer Lösung" dürfte zweifelsohne ein grosser Erfolg beschieden sein, sobald es gelingt, die Diaphragmenfrage, die noch heute ein heikler Punkt in der Technik der elektrochemischen Industrie ist, zur Zufriedenheit zu lösen" u. s. w.

Kurze Zeit später kam ein Patent[1]) von Darmstädter zu allgemeiner Kenntnis, das scheinbar auf höchst einfache und elegante Weise das Problem der Chromsäureregeneration löste. Darmstädter giebt die zu oxydierende Substanz in eine Lösung von z. B. Chromsulfat und Schwefelsäure und elektrolysiert. „Falls genügende Bewegung der Flüssigkeit vorhanden ist, muss jede Spur Chromsäure, die sich bildet, sofort zur Oxydationswirkung kommen. Eine Anreicherung derselben ist nicht möglich und damit jede zu starke Wirkung" — die bei der gewöhnlichen Oxydationsmethode leicht zu einem Verbrennen der Substanz führen kann — „ausgeschlossen".

---

1) D. R.-P. Nr. 109012 vom 13. Januar 1897. Identisch mit dem österreichischen Patent Nr. 5658 von v. Erggelet vom 15. April 1901.

So kann man z. B. in der angegebenen Weise leicht Chinon aus Anilin herstellen; man braucht nur letzteres direkt in dem aus Chromsulfat und Schwefelsäure bestehenden, gekühlten Bade aufzulösen und bei steter Rührung zu elektrolysieren. Und zwar soll die Überführung ohne bemerkenswerte Verluste stattfinden.

In analoger Weise soll Acetaldehyd aus Äthylalkohol sich darstellen lassen.

Als besonders vorteilhaft wird das Verfahren für die Oxydation von Anthracen oder Naphthalin gepriesen; man trägt einfach ohne weitere Vorsichtsmassregeln diese Stoffe in die schwefelsäurehaltige Chromlauge ein und elektrolysiert unter guter Bewegung. „Dabei erhält man eine vorzügliche Ausbeute an Phtalsäure, bezw. Anthrachinon."

In gleicher Weise lassen sich die verschiedensten anderen löslichen und unlöslichen organischen Substanzen oxydieren.

Als weiterer grosser Vorzug dieses Verfahrens wird die Erzielung hoher Stromausbeute angegeben. Oxydiert man Chromsulfat in saurer Lösung, ohne gleichzeitig reduzierende Substanzen einzutragen, so lässt die Stromausbeute bald um so mehr nach, je mehr Chromsäure sich schon gebildet hat. Anders bei dem in Frage stehenden Verfahren; hier erzielt man eine fast quantitative Stromausbeute. „Denn, da in diesem Falle jede Spur von Chromsäure momentan wieder in Chromsulfat übergeht, ist stets grosser Überschuss an dem letzteren vorhanden, wodurch der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff sehr vollständig ausgenutzt wird."

Diaphragmen werden — nach der Patentschrift — im allgemeinen nicht nötig sein, weil die Chromsäure zumeist sofort nach ihrer Entstehung zur Oxydationswirkung kommt und kaum Spuren nach der Kathode gelangen. Nur in solchen Fällen wird ihre Anwendung nicht zu umgehen sein, wo das organische Oxydationsprodukt durch den Kathodenwasserstoff zerstört werden könnte.

Bei nicht löslichen Stoffen ist es zuweilen angebracht, um ein Ansetzen an den Elektroden zu verhindern, dass sie in einem besonderen Teil des elektrolytischen Bades untergebracht werden, der durch ein Filtertuch oder dergl. von dem Elektrodenraum selbst getrennt ist. Natürlich ist für geeignete Bewegung und gute Kommunikation Sorge zu tragen.

Man kann auch die zu oxydierende Substanz in einem besonderen Gefäss unterbringen, das mit dem elektrolytischen Bade in direkter und dauernder Verbindung steht, wobei zwischen beiden, wie oben, ein Filtertuch eingeschaltet sein kann.

In Bezug auf die näheren Arbeitsbedingungen wird nachstehendes bemerkt: „Wenn die Oxydation der organischen Körper und die Regenerierung der Chromlauge in getrennten Apparaten stattfinden, wird man im allgemeinen mit Laugen arbeiten, die an Chromoxyd möglichst konzentriert sind, etwa 10 bis 12 Prozent und mehr davon enthalten, damit das lästige Überführen der Laugen vom elektrolytischen Bade nach dem Oxydationsgefäss und zurück, sowie andere lästige Operationen möglichst selten vorgenommen zu werden brauchen. Bei dem vorliegenden Verfahren ist das aus naheliegenden Gründen nicht nötig, und es reicht vollständig aus, wenn die Lauge etwa 4 bis 5 Prozent Chromoxyd oder weniger enthält. Den Gehalt an Schwefelsäure wählt man zweckmässig ziemlich hoch — zu etwa 20 bis 25 Prozent —, um die Leitfähigkeit der Lauge möglichst zu erhöhen."

„Die Stromstärke kann in weiten Grenzen variieren, und man erhält gleich gute Ausbeute bei Stromstärken von 0,005 bis 0,05 Ampère pro qcm und mehr." Die Spannung schwankt etwa zwischen ?,5 bis 4 Volt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mittels Chromsäure, dadurch gekennzeichnet, dass diese Oxydation im elektrolytischen Bade vorgenommen wird in der Weise, dass das Reduktionsprodukt der Chromsäure durch die Wirkung des elektrischen Stromes immer aufs neue wieder in Chromsäure übergeführt wird.

2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Oxydationsverfahrens, darin bestehend, dass die zu oxydierenden organischen Substanzen in einem besonderen, durch ein Filtertuch oder ein Sieb von dem Elektrodenraum getrennten Teil des elektrolytischen Bades untergebracht werden.

3. Eine Ausführungsart des durch die Ansprüche 1 und 2 geschützten Oxydationsverfahrens, darin bestehend, dass die zu oxydierenden Substanzen anstatt in einem abgegrenzten Raum des elektrolytischen Bades selbst in einem besonderen Gefässe untergebracht werden, dessen Inhalt mit dem Inhalt des Bades in direkter Kommunikation steht. —

Eine Kritik vorstehenden Verfahrens gab ich bereits in einem Vortrage, betitelt: Die elektrolytische Regeneration der Chromsäure und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen[1]. Ich sagte

1) Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 290. 1900.

darüber: Er (Darmstädter) geht von dem Gesichtspunkte aus, dass die gebildete Chromsäure ihren Sauerstoff sofort an die zu oxydierende Substanz abgiebt, so dass die Kathode ihre reduzierende Wirkung auszuüben nicht im stande ist, und die oxydierte Substanz selbst vielfach von der Kathode wenig oder gar nicht verändert wird. Abgesehen von der letzten Annahme muss schon auf Grund der Erfahrung, dass die Wirkung der Oxydationsmittel auf organische Substanzen im allgemeinen keineswegs momentan ist, sowie auf Grund der angeführten Versuche (siehe w. u.) über die grosse Reduktionsfähigkeit der gebildeten Chromsäure, dies Verfahren zum mindesten in vielen Fällen als wenig aussichtsvoll erscheinen. Liest man allerdings die Patentschrift, so sollte man glauben, dass das Problem auf einfache Weise gelöst sei, denn es wird da z. B. von einer vorzüglichen Ausbeute an Phtalsäure, bezw. Anthrachinon gesprochen, die bei der Oxydation von Naphthalin, bezw. Anthracen erhalten wäre. Nach unseren Versuchen erscheint eine praktische Verwertung des Verfahrens gerade für diese Stoffe nicht empfehlenswert; die Entstehung von Phtalsäure haben wir nicht einmal qualitativ mit Sicherheit nachweisen können.

Die angezogenen Versuche hatte ich zur Entscheidung der Frage anstellen lassen, ob nicht ein Arbeiten ohne Diaphragma aussichtsvoll sei: Elektrolysiert man schwefelsaure Chromsulfatlösung ohne Diaphragma, so bemerkt man zwar auch eine oxydierende Wirkung des Stromes, die Ausbeute ist aber kläglich. So erhielten wir bei einem Versuch mit einer schwefelsauren Lösung, die etwa 100 g Chromoxyd im Liter enthielt, zwischen Bleielektroden, bei einer Stromdichte von 0,03 Ampère pro qcm eine Stromausbeute von noch nicht 10 Prozent bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar enthielt die Lauge nach Beendigung des Versuchs nur etwa 6 g Chromsäure im Liter, also trotz der geringen Konzentration der gebildeten Chromsäure schon dieser grosse Verlust. Wählt man die Stromdichte auf der Kathode höher, so kann man natürlich die Ausbeute vergrössern bei gleichzeitig vermehrter Spannung; an eine praktische Verwertung des Verfahrens ist aber nicht zu denken. Auch Wechsel des Kathodenmaterials führte zu keiner Besserung.

In Bezug auf das Verfahren von Fitz-Gerald (siehe S. 86), der gleichzeitig Zink und Chromsäure gewinnen wollte, bemerkte ich: Theoretisch erscheint eine solche Verbindung zweier nutzbringender Arbeitsleistungen recht schön, und es herrscht vielfach die Ansicht, dass man bei vielen elektrolytischen Prozessen sein Augenmerk auf eine solche Verkuppelung richten müsse; bei der

Chloralkaligewinnung haben wir sie auch, doch liegt sie hier im Wesen des Vorgangs. In der Praxis lässt sich eine derartige künstliche Verbindung nicht allzu oft herstellen, denn dem etwaigen Nutzen steht immer die grosse Gefahr gegenüber, dass zur Gewinnung des einen Stoffes stets der andere mit erzeugt werden muss, auch wenn seine Herstellung völlig unrentabel ist. Bei der veränderlichen Konjunktur ist daher bei derartigen Anlagen grosse Vorsicht geboten.

Für die elektrolytische Chromregeneration im grossen ist natürlich der Vorschlag Fitz-Geralds unbrauchbar; denn wo sollte man die Mengen Zinksulfatlösung herbekommen? Nun liegt es nahe, die Zinksulfatlösung durch Schwefelsäure zu ersetzen. Thun wir dies und schicken dann Strom durch die Zelle, so bemerken wir bald, dass eine Anreicherung von Schwefelsäure auf der Anodenseite und eine Verarmung auf der Kathodenseite eintritt. Es würde also bei diesem Verfahren nötig sein, die überschüssige Schwefelsäure von Zeit zu Zeit durch Kalk aus der Chromlauge auszufällen und die verdünnte, durch hinübergewandertes Chrom verunreinigte Schwefelsäure auf der Kathodenseite durch frische konzentrierte Säure zu ersetzen.

Weiterhin ging ich in dem angezogenen Vortrag zur Besprechung des von mir verfassten, den Höchster Farbwerken gehörenden D. R.-P. Nr. 103860 (siehe S. 93) über und machte noch einige nähere Angaben: Die Stromausbeute ist hauptsächlich davon abhängig, wieviel Prozent Chromoxyd die Lösung enthält, und wie hoch diese oxydiert werden soll, sowie ferner von der Menge der in der Lauge befindlichen organischen Substanzen, die durch die oxydierende Wirkung des Stromes verbrannt werden, und schliesslich von der Beschaffenheit der Elektroden und der Temperatur. Im allgemeinen wird man mit 70 bis 90 Prozent Ausbeute im Grossbetriebe rechnen können. Über die nötige Spannung lassen sich ebenso genaue Angaben machen. Diese ändert sich mit der Leitfähigkeit der benutzten Laugen, der Stromdichte, dem Abstand der Elektroden, der Temperatur der Flüssigkeit, der verwandten Diaphragmenmasse. Hat man z. B. billige elektrische Energie zur Verfügung, so wird man auf eine möglichst geringe Spannung keinen besonderen Wert legen, sondern andere Verhältnisse in erster Linie berücksichtigen, um das wirtschaftlich beste Resultat zu erhalten. Gewöhnlich wird man die Spannung zwischen 2,7 und 4 Volt halten.

Als Anoden kommen nur Bleianoden in Betracht, die sich sofort mit einer Schicht Bleisuperoxyd bedecken. Dass die Aus-

beute an diesen nach Regelsberger (Seite 97) erheblich höher ist, als an Platinanoden ist auf die Überspannung zurückzuführen, die zur Entwickelung von Sauerstoff an einer Superoxydplatte aufgewendet werden muss und die die Überführung der dreiwertigen Chromionen in sechswertige gestattet, ohne dass freier Sauerstoff in beträchtlicher Menge entweicht.

Erwähnenswert ist vielleicht noch ein anderer Weg, die Oxydation der Chromlaugen zu bewirken, wenn er sich auch nicht als praktisch gangbar erwies. Bleisuperoxyd oxydiert Chromoxyd zu Chromat, und eine geladene Akkumulatorenelektrode, in schwefelsaure Chromlauge gestellt, entladet sich freiwillig, indem sie die Lauge oxydiert. Man kann nun die entladene Platte in Accumulatorenschwefelsäure bringen und aufladen, indem man eine Bleiplatte als Kathode benutzt u. s. f. Dadurch, dass man die Platte abwechselnd in der Chromlauge sich entladen lässt und in Schwefelsäure wieder aufladet, wird also die Einschaltung eines Diaphragmas unnötig gemacht und die Oxydation mit geringer Spannung bewirkt. Die Platten versagen leider bald.

Zusammenfassend bemerkte ich, dass ein rationelles Verfahren zur elektrolytischen Regeneration von Chromsäure ohne Diaphragmen zur Zeit nicht vorhanden ist, wir also auf diese angewiesen sind, und ging dann weiter auf die Bemühungen ein, die mich schliesslich zur Herstellung eines guten und wohlfeilen Diaphragmas führten.

Was schliesslich die Kosten anlangt, so können nach den gemachten Angaben im Durchschnitt durch 350 Kilowattstunden etwa 100 kg CrO_3 in Lösung aus Chromoxyd hergestellt werden. Im übrigen verweise ich auf die Angaben von Regelsberger S. 98, wozu vielleicht noch zu bemerken wäre, dass die Hoffnung gehegt werden darf, dass späterhin nach teilweiser Amortisation der Anlage die Kosten erheblich geringer sein werden.

Kurze Zeit nach diesem Vortrag kam Darmstädter mit einem zweiten Verfahren zur Regeneration von Chromsäure an die Öffentlichkeit[1]). Er bespricht das durch D. R. P. Nr. 103860 geschützte Verfahren (Seite 93) und glaubt die dort durch den Wechsel von Kathoden- und Anodenlauge vermiedenen Störungen auch auf anderem Wege beseitigen zu können, nämlich durch Berücksichtigung der „gewöhnlichen Hydrodiffusion".

„Dem durch die Elektrolyse bedingten Uebertritt von Schwefelsäure aus dem Kathoden- in den Anodenraum wirkt das Bestreben

1) D. R. P. Nr. 117949 vom 3. November 1899.

der hier sowohl durch diese Einwanderung, als auch in Folge der Oxydation des Chromsulfats sich immer mehr anreichernden Schwefelsäure, sich über beide Räume gleichmässig zu verteilen, entgegen. Ebenso ist das Chromsulfat, das aus den gleichen Gründen im Kathodenraume zu-, im Anodenraume abnimmt, bestrebt, durch Diffusion zu gleicher Konzentration in beiden Räumen zu gelangen. Regelt man nun die Stromdichte so, dass der Übertritt an Schwefelsäure, bezw. Chromsulfat in der einen Richtung wieder ausgeglichen wird durch den Übertritt in der anderen, so hat man darin ein einfaches Mittel, um die erwähnten Schwierigkeiten zu überwinden, ohne dass die Lauge in den Kathodenräumen öfter erneuert zu werden braucht."

Da die Geschwindigkeit der Hydrodiffusion von dem Konzentrationsunterschied und von der Fläche und der Durchlässigkeit der angewendeten Diaphragmen abhängig ist, so wird man, ich berichte weiter nach der Patentschrift, zweckmässig die Stromdichte diesen Faktoren anpassen, d. h. jene wird um so grösser sein können, je grösser die Diaphragmenfläche und die Konzentrationsunterschiede in beiden Räumen an Schwefelsäure und Chromsulfat sind. Den Aenderungen der letzteren während der Elektrolyse kann man mit entsprechenden Aenderungen der Stromstärke folgen.

Wenn während der Elektrolyse Konzentrationsänderungen eintreten, so schadet das übrigens nichts, sie müssen nur nach Beendigung ausgeglichen sein.

Unter Umständen kann es praktisch sein, den Prozess so zu führen, dass nur die eine der beiden Substanzen ihre Konzentration behält, während die der andern sich ändert.

Will man mit möglichst hohen Stromdichten arbeiten, so muss man dafür sorgen, dass die Konzentrationsunterschiede sehr gross, d. h. der Gehalt an Schwefelsäure im Anodenraum sehr hoch, der Gehalt an Chromsulfat möglichst niedrig sei. Man kann dies erreichen, wenn, bei ununterbrochenem Betriebe, dafür gesorgt wird, dass die frisch eintretende Lauge mit einer mehr oder weniger grossen Menge von bereits oxydierter Lauge gemischt wird, so dass sich im Anodenraum stets eine Lauge befindet, die schon zum grossen Teil oxydiert ist, also verhältnismässig viel freie Schwefelsäure und wenig Chromsulfat enthält.

Passiert die zu oxydierende Lauge die Anodenräume verschiedener Bäder, arbeitet man also mit hintereinander geschalteten Apparaten, so wird empfohlen, in den ersten Bädern eine geringere

Stromdichte — bezogen auf die Diaphragmenfläche — zu wählen als in den letzten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oxydation saurer Chromsalzlösungen im elektrolytischen Bade mit Diaphragma, gekennzeichnet durch die Regulierung der Stromdichte derart, dass der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz oder an freier Säure oder an beiden während des Verlaufs der Elektrolyse keine wesentliche Aenderung erleidet.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäss Anspruch 1, wonach zur Förderung des darin angegebenen Zwecks die Zufuhr von frischer und die Abfuhr von oxydierter Lauge derart geregelt wird, dass sich in den Anodenräumen stets eine Lauge befindet, die schon zum grossen Teil oxydiert ist, so dass sie verhältnismässig viel freie Schwefelsäure und verhältnismässig wenig unoxydiertes Chromsalz enthält.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäss Anspruch 1, wonach man beim Passierenlassen der zu oxydierenden Lauge durch mehrere Bäder nacheinander zur Erreichung des gewünschten Zweckes verschieden grosse Stromdichten — bezogen auf die Diaphragmafläche — in den einzelnen Bädern anwendet. —

Die Uebertragung der in vorstehendem Patent ausgesprochenen allgemeinen Idee, die durch den Strom bewirkten Konzentrationsänderungen durch Diffusion wieder rückgängig zu machen, ins Praktische, erscheint wenig aussichtsvoll, da die Diffusionsgeschwindigkeit sehr gering ist. Vor allen Dingen muss aber bemerkt werden, dass die Anwendung dieser Idee auf den vorliegenden Fall wie die Faust aufs Auge passt. Denn wenn eine merkbare Diffusion von Schwefelsäure aus dem Anoden- in den Kathodenraum und von Chromsulfat in umgekehrter Richtung stattfindet. so wird doch auch die auf der Anodenseite gebildete Chromsäure nach der Kathodenseite wandern, wo ihre Konzentration fast Null ist, und somit die Ausbeute entsprechend vermindert werden. Wird, wie speziell empfohlen, die Chromsäurekonzentration auf der Anodenseite schon von Anfang an möglichst hoch gehalten, so wird natürlich der Verlust um so grösser sein, wozu noch kommt, dass die an der Anode gebildete Chromsäuremenge gegenüber der durchgeschickten Strommenge um so kleiner wird, je mehr Chromsäure schon vorhanden ist. Insgesamt muss also das Verfahren als unbrauchbar gekennzeichnet werden.

Ein in letzter Zeit von Schneider genommenes englisches Patent[1]) berührt sich inhaltlich sehr nahe mit dem soeben besprochenen D. R.-P. von Darmstädter. Auch Schneider will die Diffusion zu Hilfe nehmen, um die Konzentrationsänderungen, die während der Elektrolyse von Chromlaugen zu beiden Seiten des Diaphragmas aufgetreten sind, wieder rückgängig zu machen, doch giebt er wenigstens an, dass man dann im allgemeinen nur mit geringer Stromdichte arbeiten könne. So teilt er mit, dass bei Verwendung einer Lauge, die 100 g Chromsulfat und 100 g Schwefelsäure im Liter enthielt, und einer Stromdichte von 0,0025 bis 0,0050 Ampère pro qcm (je nach der Natur des Diaphragmas) vor und nach der Elektrolyse keine Konzentrationsänderung an Sulfat oder Säure im Kathodenraum eingetreten sei; als er jedoch mit 0,03 Ampère Stromdichte arbeitete, machte sie sich bemerkbar, doch könnte sie auch in einem solchen Falle, wenn das Gefäss lange genug ohne Strom stünde, rückgängig gemacht werden.

Als Mittel zur Beschleunigung der Rückdiffusion wird ganz wie im D. R.-P. Nr. 117949 empfohlen, als Anodenflüssigkeit nur solche Lauge zu verwenden, die schon zum grössten Teil oxydiert ist, und dementsprechend den Zufluss der neuen Lauge in die Anodenabteilung und den Abfluss der alten zu regeln, oder aber, als das Beste, die Kathoden- und Anodenflüssigkeit zu mischen. Letzteres könne in der Weise geschehen, dass man frische Lauge in das Elektrolysiergefäss so lange strömen lasse, bis das Flüssigkeitsniveau den Diaphragmenrand, der offenbar niedriger als der Gefässrand sein soll, überragt und nun ungehinderte Diffusion der beiden Flüssigkeiten Platz greifen kann, die eventuell noch durch Bewegung der beiden Flüssigkeiten gefördert wird.

Die praktische Ausführung würde sich etwa folgendermassen gestalten: Bei Gebrauch einer Lauge, die 100 g Chromsulfat und 50 g Schwefelsäure im Liter enthält, und einer Stromdichte von 0,02 bis 0,03 Ampère pro qcm findet man, dass, nachdem etwa die Hälfte des an der Anode befindlichen Chromsulfates oxydiert ist, die Säurekonzentration an der Anode auf etwa 100 bis 120 g pro Liter gestiegen und an der Kathode entsprechend gefallen ist. Zu diesem Zeitpunkte bringt man so viel frische Chromlauge ins Gefäss, dass die Flüssigkeit den Diaphragmenrand bedeckt, eine Mischung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit in wenigen Stunden, oder, wenn man rührt, in noch kürzerer Zeit, stattfinden kann und die

1) Engl. Patent Nr. 19029 vom 24. Oktober 1900.

Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden, worauf die Elektrolyse nach Entfernung der überstehenden Lauge weitergehen kann.

Verwendet man einen Elektrolyten mit einem Gehalt von 100, 150 oder mehr Gramm Schwefelsäure im Liter, so braucht man eine solche Mischung erst nach längeren Zeiträumen vorzunehmen, da die Kathodenlauge nicht so schnell einen unbequem geringen Schwefelsäuregehalt bekommen kann.

Besonders empfohlen zur Elektrolyse werden auch hier schwefelsaure Lösungen, die die Benutzung von Bleielektroden ermöglichen.

Die Patentansprüche lauten:

1. Eine Methode zum Ausgleich der bei der Elektrolyse schwefelsaurer Chromoxydlösungen unter Verwendung von Diaphragmen auftretenden Konzentrationsänderungen, darin bestehend, dass man die Anoden- und Kathodenflüssigkeit mischt, entweder durch Verstärkung der Diffussion durch das Diaphragma im Verhältnis zu der Wirkung der elektrolytischen Wanderung oder durch freie Diffusion oder mit Hilfe künstlicher Mittel.

2. Eine Methode zum Ausgleich . . . (siehe vorher), darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten mit Hilfe der Diffusion durch das Diaphragma mischt und diese Diffusionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Wanderungsgeschwindigkeit der Schwefelsäure durch Regelung der Stromdichte verstärkt, im wesentlichen wie beschrieben.

3. Eine Methode zum Ausgleich . . . darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten mit Hilfe der Diffusion durch das Diaphragma mischt und einen kontinuierlichen oder intermittierenden Strom neuer Lauge in die Anodenabteilung einführt und die entsprechende Menge alter Lauge abfliessen lässt, im wesentlichen wie beschrieben.

4. Eine Methode zum Ausgleich . . ., darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten mit Hilfe der Diffusion durch das Diaphragma mischt und zeitweise den elektrischen Strom unterbricht.

5. Eine Methode zum Ausgleich . . ., darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten beider Abteilungen direkt mischt.

6. Eine Methode zum Ausgleich . . ., darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten direkt mischt, indem man frische Lauge so lange einfliessen lässt, bis der Diaphragmenrand bedeckt ist, das Ganze einige Zeit sich selbst überlässt und sodann eine genügende Menge Lauge wieder ablässt, im wesentlichen wie beschrieben.

7. Eine Methode zum Ausgleich . . ., darin bestehend, dass man die Laugen unter Rühren direkt mischt, im wesentlichen wie beschrieben. —

Zur Beurteilung dieses letzten Verfahrens sei unter Verweisung auf S. 105 noch folgendes bemerkt: Findet eine Mischung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit auf irgend eine Weise, durch gehinderte, ungehinderte oder durch Rühren beschleunigte Diffusion statt, so gelangt unter allen Umständen — in der Annahme, dass eine Verletzung des Patentes Nr. 103860 (S. 93) vermieden werden soll — eine gewisse an der Anode gebildete Chromsäuremenge an die Kathode, wo sie nach den auf S. 101 mitgeteilten Versuchen wieder reduziert wird. Es ist also auch dieses Verfahren im Vergleich zu dem des Patentes Nr. 103860 als minderwertig zu bezeichnen.

Nachtrag.

1. Das auf S. 59 beschriebene Chromkarbid $C_2 Cr_3$ kann nach einer Angabe Moissans (Compt. rend. **125**, 841, 1897) auch erhalten werden, indem man ein Gemisch, bestehend aus gleichen Teilen Chromoxyd und Calciumkarbid (zur Anwendung kamen etwa je 200 g), 5 Minuten lang im elektrischen Ofen mit 900 Ampère und 45 Volt erhitzt. Als Reaktionsprodukt fand Moissan unter einer Decke von geschmolzenem Calciumkarbid einen metallischen Regulus, bedeckt mit krystallinischen Nadeln, die nach den angegebenen Analysen die obiger Formel entsprechende Zusammensetzung zeigten und Spuren von Calcium und Eisen enthielten.

2. Zu der Herstellung von saurem Bleichromat nach dem Verfahren von Luckow (S. 80) sei noch auf eine Mitteilung von J. Rontschewsky aufmerksam gemacht (Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 29, 1900), nach der sich die Erzeugung von Bleichromat unter Benutzung von Diaphragmen mit der elektrolytischen Zinkgewinnung in einem Prozess vereinigen lässt.



Namenverzeichnis.

